



ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΠΟΥΣΙΟΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΧΑΝΙΑ 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1.Παραγωγή επιτραπέζιων ελιών	1
1.2.Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης	2
1.2.1.Φωτοκαταλυση	3
2.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	5
2.1.Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο	5
2.2.Φωτοκαταλυτική οξείδωση	8
2.3.Ημιαγώγιμα υλικά-Καταλύτες	11
3.ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ UV / H ₂ O ₂	14
4.FENTON – ΦΩΤΟ-FENTON	15
4.1.Μηχανισμός φώτο-Fenton	17
5.ΦΑΙΝΟΛΕΣ	19
6.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	20
6.1.Αντιδραστήρια	20
6.2.Χαρακτηριστικά αποβλήτου	21
6.3.Πειραματική διαδικασία	22
6.4.Αναλυσεις	26
6.4.1.Μέτρηση pH	26
6.4.2.Ζύγιση	26
6.4.3.Μέτρηση ολικών στερεών (TS)	26
6.4.4.Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.)	27
6.4.5.Μέτρηση χρώματος	28
6.4.6.Μέτρηση φαινολών	28
7.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	29
7.1.Ομογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου	29
7.1.1.Επίδραση συγκέντρωσης τρισθενούς σιδήρου απουσία H ₂ O ₂	29

7.1.2.Σύγκριση απόδοσης δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου απουσία H_2O_2	32
7.1.3.Συνδυασμός τρισθενούς σιδήρου- H_2O_2	35
7.2.Ετερογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου	39
7.2.1.Μελέτη της προσρόφησης	39
7.2.2.Επίδραση του αερισμού στη φωτοκαταλυτική διεργασία	39
7.2.3.Επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και TiO_2 στο φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου – H_2O_2	42
7.2.4.Επίδραση προσθήκης H_2O_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα	46
7.3.Αερόβια βιοαποδόμηση αποβλήτου	51
8.Συμπεράσματα	53
Βιβλιογραφία	56
Παράρτημα	58

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην κάτωθι εργασία μελετήθηκε η επεξεργασία αποβλήτου παραγόμενου από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς μέσω φωτοκατάλυσης. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του αποβλήτου όπως μέτρηση pH, χρώματος, συγκέντρωσης φαινολών, συγκέντρωσης διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, συγκέντρωσης αρωματικών ενώσεων καθώς και συγκέντρωσης ολικών στερεών. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόστηκε τόσο ομογενής όσο και ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Επίσης εξετάστηκε η δυνατότητα αερόβιας βιολογικής αποδόμησης του αποβλήτου καθώς και ο συνδυασμός φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας με αερόβια βιολογική επεξεργασία.

Όσον αφορά την ομογενή φωτοκατάλυση διερευνήθηκε η απόδοση συναρτήσει της χρησιμοποιούμενης ποσότητας τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου και εν συνεχεία έγινε σύγκριση των αποδόσεων που πέτυχαν οι δυο αυτές μορφές σιδήρου. Επίσης εξετάστηκε η επίδραση που είχε στην απόδοση της διεργασίας η προσθήκη στο ομογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου τόσο μόνου του όσο και σε συνδυασμό με σίδηρο.

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση αντικείμενο μελέτης αποτέλεσαν η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα παρουσία TiO_2 ως καταλύτη και ειδικότερα η εξάρτηση της απόδοσης της διεργασίας από την ποσότητα του υπεροξειδίου. Ακόμη διερευνήθηκαν πειραματικά η επίδραση του αερισμού στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα καθώς και η σχέση μεταξύ της ύπαρξης υπεριώδους ακτινοβολίας και μεταβολής των μετρούμενων παραμέτρων.

Οι παράμετροι των οποίων η παρουσία στο απόβλητο επιχειρήθηκε να μειωθεί ήταν οι φαινόλες, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, το χρώμα και οι αρωματικές οργανικές ενώσεις, με ιδιαίτερη βαρύτητα να δίνεται στις δυο πρώτες. Σε γενικές γραμμές επιτεύχθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με την απομάκρυνση των φαινολών να φτάνει μέχρι το 80% και το C.O.D. να μειώνεται έως και κατά 47%. Υψηλές επιδόσεις παρατηρήθηκαν και όσον αφορά τις υπόλοιπες μετρούμενες παραμέτρους. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι υπήρξαν σημαντικές διακυμάνσεις των αποτελεσμάτων ανάλογα με τις μεταβολές που επέρχονταν στις διάφορες παραμέτρους της διαδικασίας.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΩΝ ΕΛΙΩΝ

Η παραγωγή ελαιολάδου και επιτραπέζιων ελιών είναι πολύ σημαντική για την οικονομία των Μεσογειακών κυρίως χωρών, αποτελώντας μια από τις μείζονες αγροτικές δραστηριότητες σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Ιταλία, η Ισπανία, η Τουρκία και η Τυνησία. Ωστόσο και οι δυο αυτές διαδικασίες οδηγούν στην παραγωγή άκρως ρυπαντικών και δύσκολων στην επεξεργασία αποβλήτων με αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ιδιότητες, τα οποία αντιστέκονται στη βιοαποδόμηση κυρίως λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε φαινόλες και οργανικές ουσίες. Παρόλο που τα απόβλητα των μονάδων παραγωγής ελαιολάδου έχουν μελετηθεί διεξοδικά και έχουν προταθεί πολλές εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας τους, μόλις πρόσφατα το ερευνητικό ενδιαφέρον άρχισε να στρέφεται στην επεξεργασία αποβλήτων από παραγωγή επιτραπέζιων ελιών.

Η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, που επικεντρώνεται κυρίως στο Μεσογειακό χώρο, αυξάνεται και κατά το παραγωγικό έτος 2001-02 έφτασε στο 1.426.000 τόνους. Μόνο στην Ελλάδα παράγονται ετησίως περίπου 45.000 τόνοι μαύρες ελιές και περίπου 20.000 τόνοι πράσινες σε 75 εργοστάσια κατά προσέγγιση^[1]. Η παραγωγή μαύρων ελιών περιλαμβάνει τη συλλογή τους, τον καθαρισμό, τη ζύμωση με χρήση χλωριούχου νατρίου (άλμη) και τη συσκευασία και κατανέμεται σε ολόκληρο σχεδόν το έτος. Σε όλα τα στάδια απαιτούνται μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού και παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες στην περίπτωση των μαύρων ελιών φτάνουν τα 0,9-1,9 m³/τόνο, ανάλογα με την ποικιλία, την ωριμότητα και τη μέθοδο επεξεργασίας^[1].

Προς το παρόν τα απόβλητα από την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών διατίθενται ανεπεξέργαστα στο περιβάλλον, σε ποτάμια, μικρότερα υδάτινα ρεύματα και τη θάλασσα. Σε κάποιες περιπτώσεις εναποτίθενται σε λίμνες εξάτμισης όπου γρήγορα δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες οδηγώντας σε δυσοσμία, ανάπτυξη εντόμων και σε κίνδυνο μόλυνσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Έχει προταθεί μια ποικιλία μεθοδολογιών για την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών. Οι ερευνητές

έχουν προτείνει αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές διεργασίες, προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (συμπεριλαμβανομένων οζονισμού, UV, Fenton και φώτο-Fenton), υπερδιήθηση ή συνδυασμένη βιολογική και χημική επεξεργασία με ποικίλους βαθμούς επιτυχίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι βιολογικές διεργασίες περιελάμβαναν μικροβιακούς πληθυσμούς από λάσπη βιολογικού καθαρισμού ή από αναερόβιους χωνευτές, με περιορισμένη δυνατότητα βιολογικής απομείωσης φαινολών. Τα φαινολικά μίγματα είναι γνωστό ότι είναι τοξικά σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας και η παρουσία τους μειώνει τη βιοδιασπασιμότητα πολλών αποβλήτων φυσικής προέλευσης.

1.2.ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η ανάπτυξη των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης έχει επιταχυνθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα και υπόγεια νερά. Έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες, ικανοποιώντας έτσι τους ολόένα και αυστηρότερους κανονισμούς που ρυθμίζουν περιβαλλοντικά ζητήματα.

Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται ο οζονισμός, η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με υπεριώδη ακτινοβολία (O_3/UV) ή υπεροξείδιο του υδρογόνου (O_3/H_2O_2), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H_2O_2), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου και όζον ($UV/H_2O_2/O_3$) και τέλος η χρήση αντιδραστηρίου Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) μόνου του ή σε συνδυασμούς με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία^[2].

Οι μέθοδοι αυτές είναι αποτελεσματικές λόγω του γεγονότος ότι δημιουργούν ρίζες υδροξυλίου (OH) που είναι ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα, ενώ παράλληλα δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) οδηγώντας στη δημιουργία υπεροξειδικών ριζών. Αυτές προκαλούν θερμικές οξειδωτικές αντιδράσεις που

καταλήγουν τελικά στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ουσιών σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό.

Μερικά από τα πιο αποτελεσματικά οξειδωτικά για την οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH[•]), το όζον (O₃) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), με πιο ισχυρό πρακτικά τις ρίζες υδροξυλίου. Αυτές έχουν δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8V και μικρή εκλεκτικότητα στα μόρια που οξειδώνουν, κάτι που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Αυτό που έχει μεγάλη σημασία κατά την εφαρμογή προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των αποβλήτων, έτσι ώστε σε συνδυασμό με κάποια κλασσική μέθοδο επεξεργασίας χαμηλού κόστους να προκύψουν τα βέλτιστα αποτελέσματα με παράλληλο περιορισμό του κόστους.

Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης εφαρμόζονται σε περιπτώσεις:

- προεπεξεργασίας μικρού όγκου αποβλήτων βαριά ρυπασμένων που εν συνεχεία θα υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία.
- επεξεργασίας υπόγειων νερών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες.
- επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τα οποία δεν μπορούν να υποστούν βιολογική επεξεργασία λόγω ύπαρξης τοξικών συστατικών.
- τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με σκοπό την περαιτέρω μείωση της τοξικότητας τους.
- επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών.

1.2.1.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό σημείο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, έτσι ώστε να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη^[3]. Πιο αναλυτικά μπορούμε να πούμε ότι φωτοκατάλυση είναι η αλλαγή του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση του φωτός με την παρουσία ουσιών (φωτοκαταλυτών) που απορροφούν κβάντα φωτός και λαμβάνουν μέρος στους χημικούς μετασχηματισμούς των συμμετεχόντων στην αντίδραση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις

καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξειδωση διάφορων οργανικών και ανόργανων ρύπων και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης. Παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η ανάμειξη του αποβλήτου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη, χημικά και βιολογικά αδρανή, και ο φωτισμός με τεχνητό ή ηλιακό φως επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον αφού μιμείται τις διαδικασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει τη διεργασία κατά πολλές τάξεις μεγέθους^[4].

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος έχει σημαντικά πλεονεκτήματα στα οποία συγκαταλέγονται :

- η πλήρης φωτοκαταλυτική οξειδωση των οργανικών μορίων,
- η χρήση και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων,
- το γεγονός ότι οι καταλύτες είναι χημικά και βιολογικά αδρανή υλικά,
- το σχετικά χαμηλό κόστος των καταλυτών,
- η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους που βοηθά στον περιορισμό του κόστους και στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους,
- η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός, που είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια,
- η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

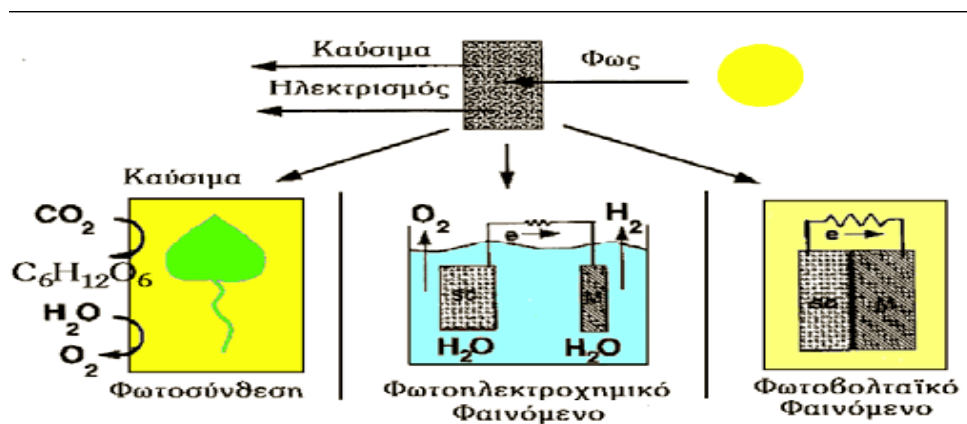
2.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ

ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1.ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο είναι το φαινόμενο εκείνο στο οποίο ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή στο φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασική περιοχή) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος που περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τον έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (οι άλλοι δυο είναι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η φωτοσύνθεση).



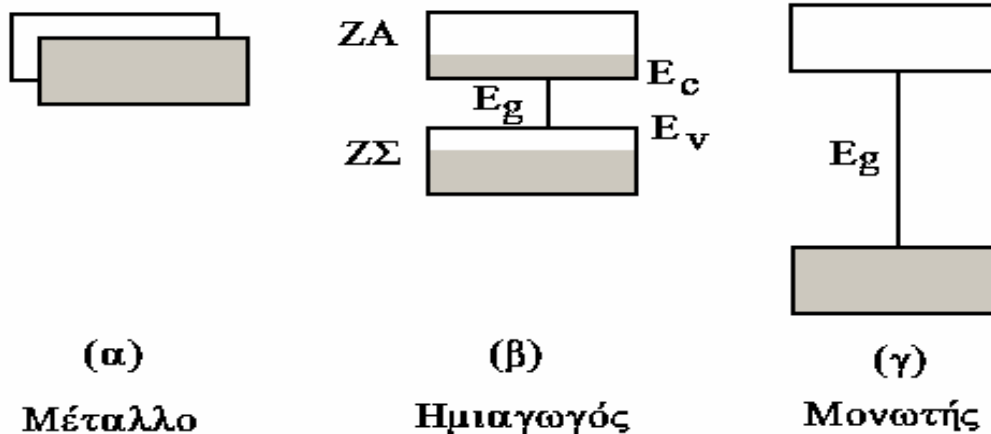
Σχ.1 : Τρόποι μετατροπής ηλιακής ενέργειας

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Η διαφοροποίηση αυτή είναι εμφανής μέσω των οπτικών, ηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών-φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους. Μακροσκοπικά η διαφοροποίηση εστιάζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή

αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ειδική αντίσταση (ρ) έχει τιμή, σε θερμοκρασία δωματίου, της τάξης των 10^{-6} Ohm.cm, ενώ για τους μονωτές βρίσκεται στην περιοχή των 10^{14} - 10^{22} Ohm.cm. Οι ημιαγωγοί βρίσκονται κάπου στο μέσο (10^{-2} - 10^9 Ohm.cm).

Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών προσδιορίζονται από το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών ή των ενεργειακών ζωνών που περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με αυτό μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών στη ζώνη αγωγιμότητας παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι ζώνη (ή στοιβάδα) σθένους είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin. Επίσης, ζώνη αγωγιμότητας (ή διεγερμένη στοιβάδα) είναι μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων τα οποία σχηματίζουν ένα στέρεο σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα της διεγερμένης στοιβάδας και της κορυφής της στοιβάδας σθένους.

Όταν ισχύει $E_g \ll k \cdot T$ ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές, τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα. Για μεγαλύτερες τιμές του E_g ($\sim 1\text{eV}$) η ζώνη σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από ηλεκτρόνια ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Τα υλικά αυτά κατατάσσονται στους ημιαγωγούς. Τέλος, όταν $E_g > 1,5 \text{ eV}$ η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω θερμικής διέγερσης στη ζώνη σθένους, είναι τόσο χαμηλή ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι μονωτές.



Σχ.2 : Μέταλλα – ημιαγωγοί -μονωτές σύμφωνα με μοντέλο ενεργειακών τροχιακών

Ημιαγώγιμες ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος τους, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου ονομάζεται n-τύπου ενώ αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου p-τύπου.

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει τα εξής : (i) ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να τη μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος και (ii) ταυτόχρονη ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

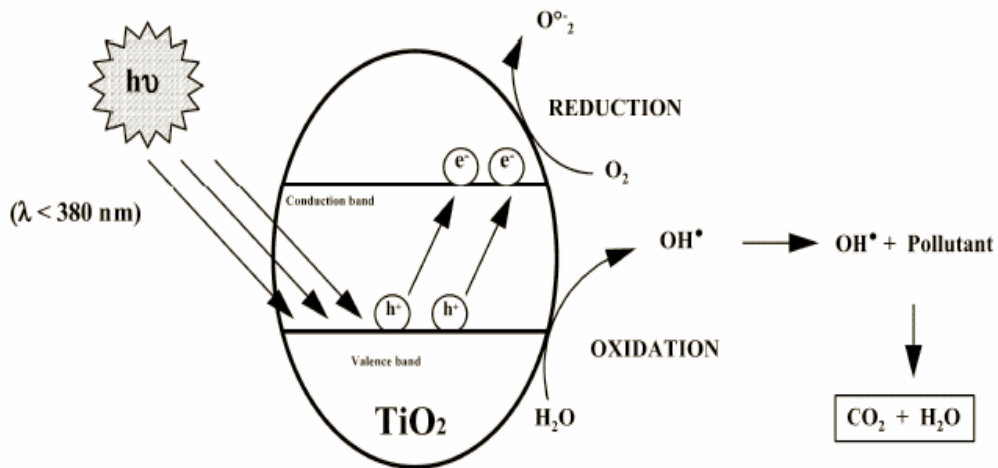
Όπως προαναφέρθηκε, το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγιμου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά το φωτισμό του συστήματος με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από τη σχέση : $h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (2.1)

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών / ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στη περίπτωση ενός n-

τύπου ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το οξειδοαναγωγικό σύστημα. Αυτά τα φωτοδημιουργούμενα σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που υπάρχουν διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

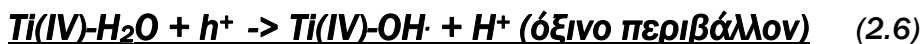
2.2.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη όπου συνυπάρχουν η κάθοδος και η άνοδος. Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων και οπών τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι οπές αντιδρούν με ιόντα OH^- ή με τα μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα^[4]. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και την αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες στη συνέχεια αποδομούνται προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας H_2O_2 ή H_2O . Αυτές οι παράλληλες αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο καταλυτικό. Πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να παραχθούν και μετά από φωτοδιάσπαση του H_2O_2 , γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.



Σχ.3 : Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης TiO_2 ως ημιαγωγού ισχύουν οι παρακάτω αντιδράσεις.



Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγώγιμων στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood που ισχύει για τις αντιδράσεις στερεού-αερίου, αν αυτό τροποποιηθεί κατάλληλα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα (R) μιας μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια του

στερεού είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση (θ).

$$\mathbf{R = -dC/dt = Kr \cdot \theta = Kr \cdot K \cdot Co / (1 + K \cdot Co) \quad (2.9)}$$

Όπου, K_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.

θ : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το ρύπο)

K : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του ρύπου

C_o : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου.

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη (C_s) είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας (C_o) και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει πρακτικά σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του καταλύτη που καλύπτεται από το διαλύτη είναι κατά προσέγγιση αμετάβλητο για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ουσίας (ρύπου).

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης προκύπτει

$$\mathbf{\ln Co/C + K (Co - C) = Kr \cdot K \cdot t \quad (2.10)}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι άθροισμα εξισώσεων μηδενικής και πρώτης τάξης. Η αντίδραση που περιγράφει εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση C_o . Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικά μικρότερος του πρώτου και, χωρίς σημαντικό σφάλμα, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθεί στην εξίσωση

$$\mathbf{\ln Co/C = k' \cdot t \quad (2.11)}$$

όπου $k' = K_r \cdot K$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$\mathbf{-dC / dt = k' \cdot C \quad (2.12)}$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης. Στην εξίσωση k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης και C η εκάστοτε συγκέντρωση της ουσίας, σε χρόνο t από τη έναρξη της αντίδρασης.

Συνάγεται λοιπόν από τα παραπάνω ότι η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Στην περίπτωση αυτή η k' θα είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και, όπως προκύπτει από τις προηγούμενες σχέσεις, θα ισούται με $k' = K_T \cdot K$.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης δίνεται από την σχέση

$$\underline{t_{1/2} = 0,693 / k} \quad (2.13)$$

και είναι ο χρόνος αντίδρασης για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά το ήμισυ. Επομένως, ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού. Για το λόγο αυτό ο χρόνος $t_{1/2}$ αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος της αντίδρασης και χρησιμοποιείται συχνά αντί της σταθεράς k' .

2.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ-ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

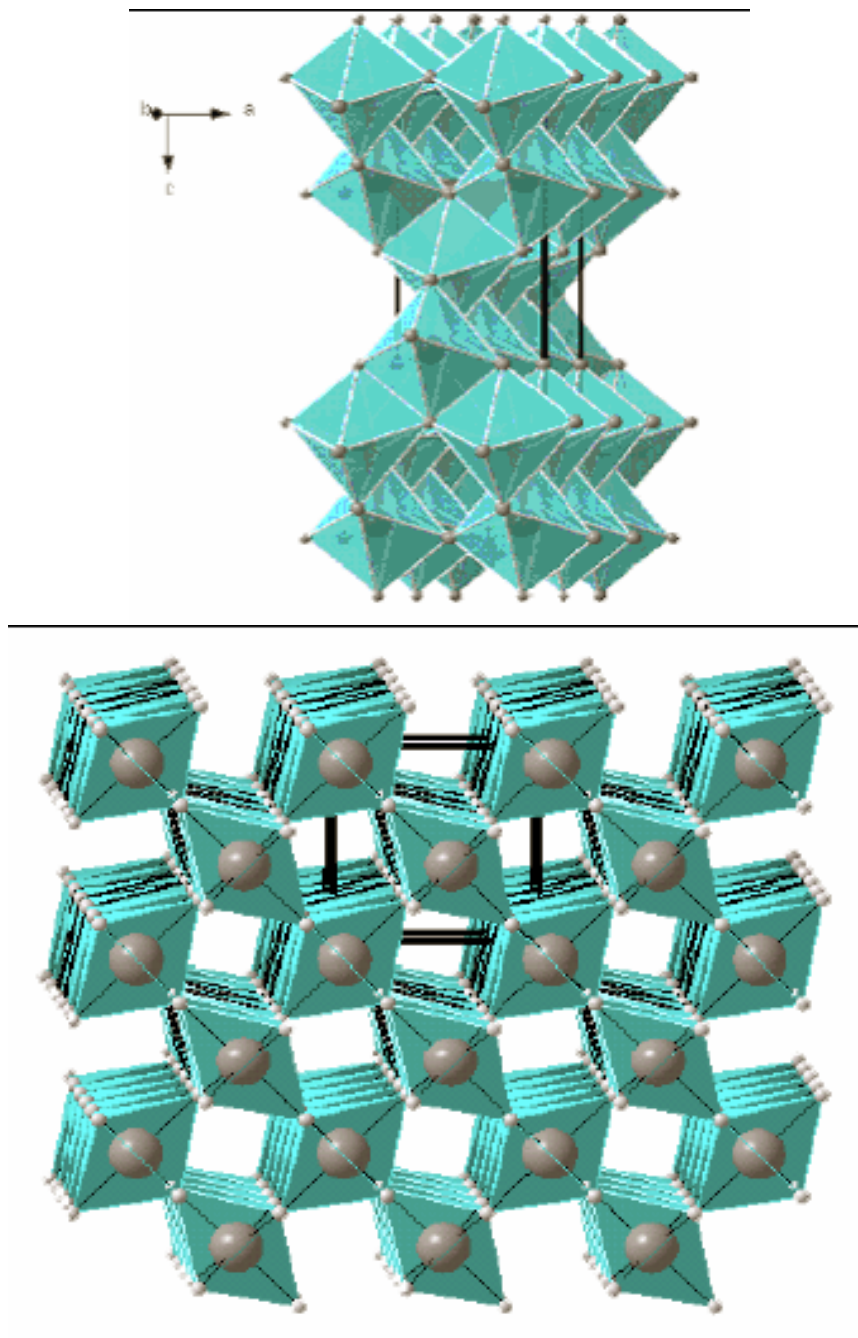
Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων ρόλο αποφασιστικής σημασίας έχει ο ημιαγωγός. Οι φυσικές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αποτελούν παραμέτρους που επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Στον περιβαλλοντικό αλλά και στον ενεργειακό τομέα ως ημιαγωγίμες ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον τα : TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το TiO_2 , που είναι ημιαγωγός n-τύπου, ακολουθούμενο από το ZnO αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 εκτός από μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει, σε σχέση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον, είναι βιολογικά αδρανές υλικό.

Μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο του ενεργειακό χάσμα, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm, οπότε καθίσταται δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 5%). Ημιαγωγοί με μικρότερο ενεργειακό χάσμα όμως, ενώ απορροφούν μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος, παρουσιάζουν εύκολη φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα την απελευθέρωση τοξικών προϊόντων.

Από τις διάφορες δομές του TiO_2 (anatase, rutile, brookite) υπερτερεί ως προς τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα η anatase^[5] λόγω ισχυρότερης προσρόφησης OH^- και H_2O στην επιφάνεια της και λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των διεγερμένων e^- και h^+ .

Το TiO_2 προσδιορίζεται πρωταρχικά από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως η μορφολογία, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η θερμική σταθερότητα. Ο ακριβής έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων (ιδίως μορφολογία και κρυσταλλική δομή) κατά την προετοιμασία του TiO_2 σε νανομέγεθος αποτελεί θέμα κλειδί στον τομέα της φωτοκατάλυσης.

Η δομή anatase είναι θερμοδυναμικά ασταθής και μπορεί, με θέρμανση στους 500-600°C, να μετασχηματιστεί σε rutile. Ο μετασχηματισμός της κρυσταλλικής δομής συνήθως συνοδεύεται από ισχυρή σύντηξη και επομένως ανάπτυξη κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Το anatase με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα προτιμάται στη φωτοκατάλυση αφού υψηλή κρυσταλλικότητα σημαίνει λιγότερες ατέλειες για την επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων e^- και h^+ .



Σχ.4 : Άνω εικόνα δομή anatase, κάτω εικόνα δομή rutile

Βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να επιτευχθεί με **i)** θερμική κατεργασία υπό κενό ή ατμόσφαιρα H_2 , **ii)** απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων Pt, Au, Pd, Ag, **iii)** δημιουργία μεικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$, **iv)** φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου καθιστώντας δυνατή την εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση υπάρχει το

μειονέκτημα της ταυτόχρονης καταστροφής τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας, ν) προσθήκη προσμείξεων από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe κ.α. με στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

3.ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ UV / H₂O₂

Ο συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου μελετάται ευρέως και εφαρμόζεται σε καθαρισμό νερού και αποβλήτων^[6]. Οι διεργασίες μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορες περιπτώσεις όπως :

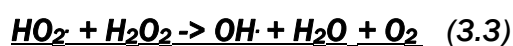
- απομάκρυνση μικρο- και μακρορυπαντών από πόσιμο νερό.
- απομάκρυνση των υποπροϊόντων απολύμανσης και των πρόδρομων τους από πόσιμο νερό.
- επεξεργασία τοξικών οργανικών σε χαμηλή συγκέντρωση σε εδαφικά νερά.
- επεξεργασία μικρού όγκου αλλά υψηλής δραστηριότητας αποβλήτων για απομάκρυνση τοξινών και βελτιωμένη αποδομησιμότητα.
- επεξεργασία μολυσμένων νερών από εδαφική έκπλυση.

Οι διεργασίες UV / οξείδωσης γενικά περιλαμβάνουν δημιουργία ριζών υδροξυλίου μέσω φωτόλυσης υπεροξειδίου του υδρογόνου ή / και όζοντος. Οι περισσότερες πληροφορίες που σχετίζονται με αυτές τις τεχνικές προέρχονται από εργαστηριακά πειράματα. Ωστόσο, εμπορικές εφαρμογές πλήρους κλίμακας είναι επίσης διαθέσιμες. Επίσης υπάρχει προσφορά διεργασιών που συνδυάζουν όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Η πιο άμεση μέθοδος για παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι ο διαχωρισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η φωτόλυση του υπεροξειδίου αποδίδει ρίζες υδροξυλίου μέσω μιας άμεσης διαδικασίας όπου υπάρχει παραγωγή δυο ριζών ανά φωτόνιο.



Προκειμένου να υπάρξει ένα αρκούντως υψηλό επίπεδο ριζών υδροξυλίου σε ένα διάλυμα που περιέχει ισχυρούς απορροφητές φωτονίων, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου πρέπει να είναι σχετικά υψηλή. Οι πιο συνηθισμένες πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας είναι χαμηλής πίεσης λάμπες αερίου υδραργύρου με κορυφή της εκπομπής στα 254 nm. Η μέγιστη απορρόφηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου γίνεται στα 220 nm περίπου. Εάν χρησιμοποιούνται λάμπες χαμηλής πίεσης είναι αναγκαία η υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου για παραγωγή επαρκών ριζών υδροξυλίου λόγω του χαμηλού συντελεστή απορρόφησης. Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου απομακρύνει τις ρίζες, κάνοντας τη διαδικασία λιγότερο αποδοτική.



Για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της χαμηλής απορρόφησης του υπεροξειδίου που προκύπτουν από το μήκος κύματος των 254 nm, κάποιοι ερευνητές χρησιμοποιούν υψηλής έντασης, μέσης πίεσης λάμπες UV ευρέως φάσματος. Η τρίτη επιλογή είναι υψηλής έντασης λάμπες ξέnon, των οποίων η φασματική απόδοση μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να ταιριάζει στα χαρακτηριστικά απορρόφησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

4.FENTON – ΦΩΤΟ-FENTON

Η διεργασία Fenton, σε κάποια από τις διάφορες μορφές της, παρουσιάζει αυξανόμενη χρησιμοποίηση στην επεξεργασία ρυπασμένου νερού και εδάφους. Η συμβατική «σκοτεινή» διεργασία περιλαμβάνει τη χρήση ενός ή περισσότερων οξειδωτικών παραγόντων (συνήθως υπεροξείδιο του υδρογόνου και / ή οξυγόνο) και ενός καταλύτη (ένα μεταλλικό άλας ή οξείδιο, συνήθως σίδηρου), ενώ η διεργασία φώτο-Fenton περιλαμβάνει επίσης ακτινοβολία με ηλιακό φως ή μια πηγή τεχνητού

φωτός η οποία αυξάνει το ρυθμό απομείωσης του ρυπαντή προκαλώντας αναγωγή του Fe(III) σε Fe(II). Οι αντιδράσεις παράγουν ελεύθερες ρίζες που μπορούν με τη σειρά τους να αντιδράσουν με τα περισσότερα οργανικά μείγματα. Οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τις πολύ δραστικές ρίζες υδροξυλίου είναι οι πιο σημαντικές και χαρακτηρίζουν όλες τις προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες.

Τα κύρια αντιδραστήρια Fenton, H₂O₂ και άλατα σιδήρου, είναι σχετικά φτηνά. Ο σίδηρος είναι άφθονος (και μπορεί να προκύπτει φυσικά στο σύστημα υπό επεξεργασία) και μη τοξικός (ενώ πολλοί άλλοι πιθανώς κατάλληλοι μεταλλικοί καταλύτες είναι τοξικοί σε διάφορους βαθμούς). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου μεταφέρεται και μπορεί να μεταχειριστεί σχετικά εύκολα ενώ είναι και περιβαλλοντικά ήπιο σε διαλυμένη μορφή. Επίσης, η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των λειτουργικών εξόδων και προσφέρει τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις επιτρέποντας παράλληλα αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Η διεργασία Fenton είναι αποτελεσματική μόνο στην κλίμακα pH 2-4 και συνήθως πιο αποτελεσματική κοντά σε pH 2,8. Επομένως η διεργασία είναι αναποτελεσματική στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5-9). Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη ορισμένων οργανικών που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν το Fe(III), κάνει εφικτή τη διεξαγωγή της διεργασίας σε υψηλότερες τιμές pH. Αυτό συμβαίνει τόσο επειδή η συμπλοκοποίηση περιορίζει την απώλεια Fe(III) λόγω καθίζησης, όσο και επειδή στο φώτο-Fenton ο οργανικά συμπλοκοποιημένος Fe(III) φωτολύεται πιο αποτελεσματικά. Όσο υψηλότερη η συγκέντρωση του οργανικού συμπλοκοποιητή τόσο μεγαλύτερη η έκταση της συμπλοκοποίησης του Fe(III). Ωστόσο, επειδή τα περισσότερα οργανικά μείγματα αντιδρούν επίσης με τις ρίζες και τα άλλα οξειδωτικά, η αύξηση της συγκέντρωσης αυτών των οργανικών παραγόντων μπορεί επίσης να προκαλέσει πτώση του ρυθμού οξείδωσης του ρυπαντή.

Η χρήση οργανικών μειγμάτων που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν το Fe(III) είναι μια σημαντική τροποποίηση της διεργασίας, αφού η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων οξέος για επίτευξη μέγιστης αποτελεσματικότητας ακολουθούμενη από βάση για ουδετεροποίηση του νερού μετά την οξείδωση την κάνει ακατάλληλη για διάφορες χρήσεις λόγω της αύξησης της αλμυρότητας. Τα οργανικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τουλάχιστον μερικώς καταναλισκόμενα κατά τη διαδικασία και πρέπει να είναι βιοδιασπάσιμα. Πρέπει να δεσμεύουν το Fe(III) ισχυρά αλλά να επιτρέπουν τη μετατροπή του σε Fe(II) ως αποτέλεσμα των αναγωγικών μέσων που παράγονται

κατά τη διαδικασία. Αν το σιδηρούχο σύμπλοκο είναι φωτοευαίσθητο, το φως θα αυξήσει το σχηματισμό Fe(II). Τα οργανικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό περιλαμβάνουν το οξαλικό και το κιτρικό οξύ. Είναι συμφέρον αν προκύπτουν φυσικά στο νερό ή μπορούν να προστεθούν από φυσικές πηγές.

Η χρήση των ουσιών αυτών δε λύνει το πρόβλημα του παραμένουστος σιδήρου στο διάλυμα μετά την επεξεργασία και η καθίζηση του σιδήρου μπορεί να προληφθεί με την προσθήκη αλκαλικών ουσιών ή θρομβωτικών. Σημαντική μείωση του διαλυμένου σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με ετερογενείς διεργασίες Fenton, όπου ο σίδηρος τελικά παραμένει στη στερεή φάση, είτε ως ανόργανος ή σαν προσροφημένο ιόν. Οι περισσότερες από αυτές τις ετερογενείς διεργασίες έχουν το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν κοντά στην περιοχή του ουδέτερου pH.

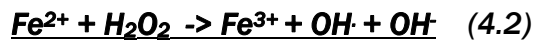
Η χρήση διεργασιών Fenton μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη ανοργανοποίηση ορισμένων οργανικών μειγμάτων, μετατρέποντας τα σε CO₂, H₂O και ανόργανα ιόντα. Ωστόσο, αυτό συνήθως απαιτεί μεγάλη περίσσεια χημικών, που συχνά αποτρέπει τη διαδικασία από το να γίνει οικονομικά συμφέρουσα, οπότε συνήθως γίνεται μερική μόνο απομείωση των οργανικών. Αυτή η μερική απομείωση ελαττώνει την τοξικότητα των ρυπαντών και έτσι αυξάνει τη βιοαποδομησιμότητα του υπολείμματος. Είναι πάντως δυνατό σε μερικές περιπτώσεις η διαδικασία να έχει προϊόντα με την ίδια ή και υψηλότερη τοξικότητα από το αρχικό μείγμα. Αυτά τα προϊόντα της αποδόμησης είναι πιθανότατα διαφορετικά από αυτά που σχηματίζονται στο περιβάλλον από τις φυσικές διαδικασίες.

4.1.ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟ-FENTON

Όταν ακτινοβοληθεί με φως κατάλληλου μήκους κύματος (180-400 nm), δηλαδή υπεριώδες και ένα μέρος του ορατού φωτός, ο Fe(III) μπορεί να καταλύσει το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου.



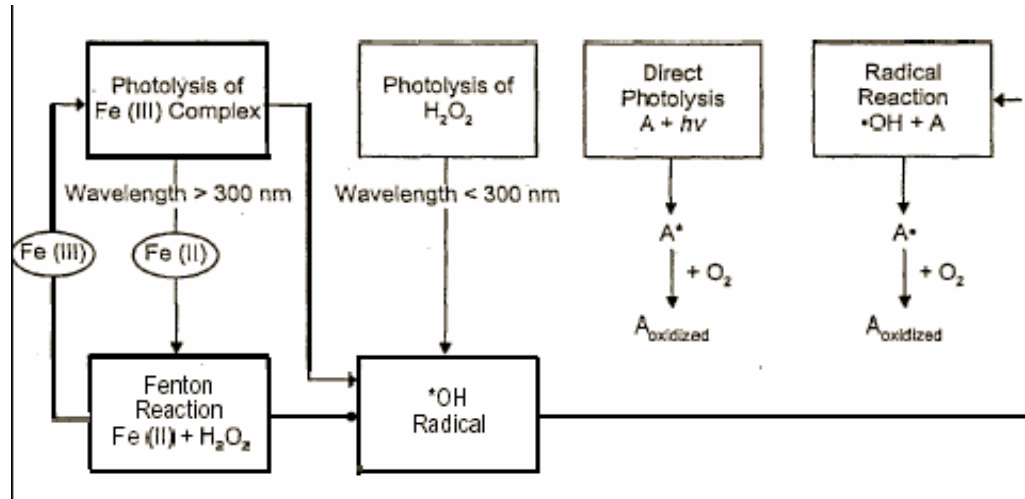
Αυτή η αντίδραση αποκαλείται αντίδραση φώτο-Fenton και ακολουθείται από την αντίδραση



η οποία είναι γνωστή ως αντίδραση Fenton. Επομένως ο σίδηρος εναλλάσσεται μεταξύ των καταστάσεων οξείδωσης (+II) και (+III). Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου καθορίζεται από τη διαθεσιμότητα φωτός στο κατάλληλο μήκος κύματος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Θεωρητικά, με συνδυασμό των δυο ανωτέρω αντιδράσεων, δυο moles ριζών υδροξυλίου πρέπει να παράγονται ανά mol καταναλισκόμενου υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Τα στάδια μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του μηχανισμού φώτο-Fenton είναι τα εξής: καθορισμός του pH, αντίδραση οξείδωσης παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, ουδετεροποίηση και κροκίδωση και κατακάθιση.

Συνεπώς οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξείδωσης και της κροκίδωσης.



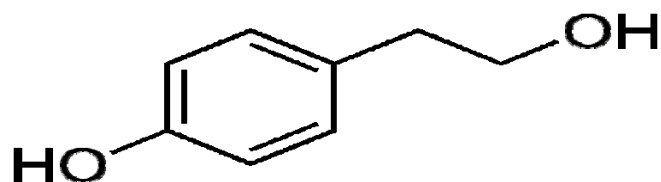
Σχ.4 : Μηχανιστική παρουσίαση των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, Photo- Fenton, H₂O₂/UV και στη φωτόλυση.

5.ΦΑΙΝΟΛΕΣ

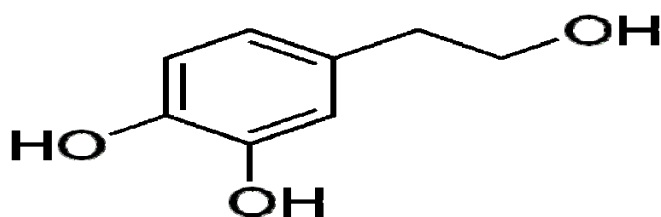
Τα πλεονεκτήματα των επιτραπέζιων ελιών στη διατροφή συνδέονται, μεταξύ άλλων συνιστωσών, και με τα φαινολικά μείγματα. Το φαινολικό κλάσμα των επιτραπέζιων ελιών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και μπορεί να ποικίλλει τόσο σε ποσότητα όσο και σε ποιότητα, αφού εξαρτάται από τη μέθοδο επεξεργασίας, την καλλιέργεια, το σύστημα άρδευσης και το βαθμό ωρίμανσης. Οι σημαντικότερες μεταβολές στο φαινολικό κλάσμα οφείλονται στην ελάττωση της ελαιοευρωπαϊνης κατά την ανάπτυξη του ελαιοκάρπου και στην αύξηση συγκέντρωσης της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης. Τα κυριότερα φαινολικά μείγματα στις επιτραπέζιες ελιές είναι τα τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη (3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθανόλη) και ολεανολικό οξύ.

Ο ελληνικός τρόπος επεξεργασίας είναι σχετικά ήπιος και περιλαμβάνει πλύσιμο, φυσική ζύμωση σε άλμη, οξείδωση σε αέρα για βελτίωση του χρώματος, ταξινόμηση κατά μέγεθος και συσκευασία. Όλες αυτές οι διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής ποσότητας φαινολών.

Το φαινολικό περιεχόμενο των επιτραπέζιων ελιών που ανήκουν στις σημαντικότερες ποικιλίες που παράγονται στην Ελλάδα έχει μελετηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Έτσι προέκυψαν δεδομένα που δείχνουν περιεχόμενο (ανάλογα με την ποικιλία ελιάς) υδροξυτυροσόλης 2-114 mg/100g, ολεανολικού οξέος 12-38 mg/100g, τυροσόλης 1-21 mg/100g στη σάρκα του καρπού και 0,7-81 mg/100g υδροξυτυροσόλης, 0.7-22 mg/100g τυροσόλης στον πυρήνα^[7,8]. Τόσο στη σάρκα όσο και στον πυρήνα εντοπίστηκαν οι φαινόλες τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη και τα φαινολικά οξέα καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, Π-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ, Π-υδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ, Π-υδροξυ-φαινυλο-προπανικό οξύ, Π-κουμαρικό οξύ, κινναμωμικό οξύ, 3,4-διυδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ και βανιλικό οξύ, ενώ ολεανολικό οξύ εντοπίστηκε μόνο στη σάρκα.



Σχ.5 : Χημική δομή τυροσόλης



Σχ.6 : Χημική δομή υδροξυτυροσόλης

6.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1.ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια :

- Συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) του οποίου η παρασκευή γίνεται ως εξής^[9] :

50 gr τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl_4) προστίθενται αργά σε 500 ml αιθανόλης σε θερμοκρασία 0 °C υπό συνεχή ανάδευση. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα της αιθανόλης βρίσκεται σε ποτήρι ζέσεως 1 L μέσα σε παγόλουτρο προκειμένου να διατηρείται η θερμοκρασία στους 0 °C. Κατά την διάρκεια της προσθήκης του τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl_4) η μέγιστη διακύμανση της θερμοκρασίας ήταν 2-3 °C. Ταυτόχρονα παρατηρείται έκλυση σημαντικής ποσότητας αερίων, κυρίως EtCl και HCl λόγω της αντίδρασης του TiCl_4 με την αιθανόλη και της μερικής υδρόλυσης

του $TiCl_4$ του εναπομένου νερού. Η προσθήκη του $TiCl_4$ διήρκησε περίπου 80 λεπτά. Στη συνέχεια, κατόπιν ανάμιξης σε ήπιες συνθήκες για 2 ώρες, παράγεται διαφανές διάλυμα κίτρινης απόχρωσης. Το διάλυμα αυτό θερμαίνεται στους $87^\circ C$ για 3 μέρες σε θερμόλουτρο το οποίο περιέχει λάδι (API SC/CC, Motor oil premium SAE 10 Electronic) παρέχοντας έτσι τελικά το συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου.

- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) του οίκου Merck με βαθμό βιομηχανικής καθαρότητας industrial grade 35% v:v διάλυμα,
- Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) του οίκου Riedel-de Haen, καθαρότητας 99+%,
- Επταένυδρος θειικός σίδηρος ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) του οίκου Aldrich καθαρότητας 99+%,
- Αζίδιο του νατρίου (NaN_3) του οίκου Aldrich καθαρότητας 99+%,
- Διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M,
- Διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1M.

Δεν υπήρξε περαιτέρω καθαρισμός των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος.

6.2.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προέρχεται από την εταιρία “Χαρισάκης Α.Ε.” που εδρεύει στις Βουκολιές Χανίων και λαμβάνεται μετά την επεξεργασία μαύρης βρώσιμης ελιάς της ποικιλίας Καλαμών. Κατά την επεξεργασία αυτή, κάθε βαρέλι γεμίζεται με 90-100 kg νερό καθώς και 130-140 kg βρώσιμης ελιάς. Επίσης προστίθενται NaCl σε ποσότητα που αντιστοιχεί σε 5 kg / 50 lt νερού και $CaCl_2$ σε ποσότητα που αντιστοιχεί σε 240 gr/100 lt νερού.

Το απόβλητο είναι όξινο (pH 4,5), με ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 111,5 mS/cm. Το χρώμα του είναι σκούρο καφέ και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 550 nm. Το φαινολικό του φορτίο είναι αρκετά υψηλό, φτάνοντας τα 3,6 g/L, ενώ και η συγκέντρωση ολικών στερεών είναι αυξημένη (6,9 g/L). Τέλος, η συγκέντρωση του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου μετρήθηκε στα 40 g/L.

6.3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λαμπτήρας εκκενώσεως υψηλής πίεσης Hg OSRAM HQL® MBF-U ισχύος 400 W ο οποίος τοποθετούταν μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή που εφαρμοζόταν στο κέντρο του αντιδραστήρα με το υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Για κάθε πείραμα προετοιμάζονταν 350 mL υδατικού διαλύματος του αποβλήτου και ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιούταν, ανάλογα με την περίπτωση, διοξείδιο του τιτανίου σε μορφή σκόνης καθώς και σίδηρος, δισθενής ($\text{FeO}_4\text{S}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ή τρισθενής ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), απουσία ή παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (PhotoFenton). Μέσω εσωτερικού κυκλώματος της γυάλινης κυλινδρικής υποδοχής διατηρούταν συνεχής κυκλοφορία νερού, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος σε χαμηλά επίπεδα. Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι ο λαμπτήρας. Επιπλέον, μέσω ειδικού στομίου του αντιδραστήρα, εξασφαλιζόταν και η εισαγωγή αέρα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λόγω της γνωστής καταλυτικής δράσης του οξυγόνου στην φωτόλυση. Το δείγμα αναδευόταν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, για να υπάρχει αιώρηση του καταλύτη ώστε να είναι μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια, να προάγεται η μεταφορά μάζας και να μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ως προς το βασικό σκέλος της πειραματικής αυτής διαδικασίας, την ομογενή φωτοκατάλυση, αρχικά διενεργήθηκαν πειράματα με χρήση δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου σε διάφορες συγκεντρώσεις και συγκεκριμένα για τον τρισθενή μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις των 0,05 – 0,15 – 0,23 και 0,5 g/L και για το δισθενή αυτές των 0,23 και 0,5 g/L και εξετάστηκαν συγκριτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Καθ'όλη τη διάρκεια αυτής της σειράς πειραμάτων διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση του διαλύματος αποβλήτου στο 2,5% v/v καθώς και η χρονική διάρκεια του πειράματος στις 3 ώρες.

Εν συνεχεία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στη φωτοκαταλυτική διεργασία. Αυτό έγινε τόσο για την ομογενή φωτοκατάλυση όπου χρησιμοποιήθηκε υπεροξείδιο σε συνδυασμό με τρισθενή σίδηρο αλλά και χωρίς αυτόν, όσο και για την ετερογενή όπου το υπεροξείδιο συνδυάστηκε με TiO_2

και συγκεκριμένα με μια εργαστηριακά παρασκευασμένη συνθετική μορφή του. Κατά την ομογενή φωτοκατάλυση προστίθετο υπεροξείδιο σε συγκέντρωση 100 mg/L ενώ η χρησιμοποιούμενη ποσότητα τρισθενούς σιδήρου ήταν 0,05 g/L. Κατά την ετερογενή δοκιμάστηκαν συγκεντρώσεις υπεροξειδίου 25 – 50 – 100 και 150 mg/L, όλες σε συνδυασμό με 1 g/L TiO₂. Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση του διαλύματος αποβλήτου στο 2,5% v/v καθώς και η χρονική διάρκεια του πειράματος στις 3 ώρες.

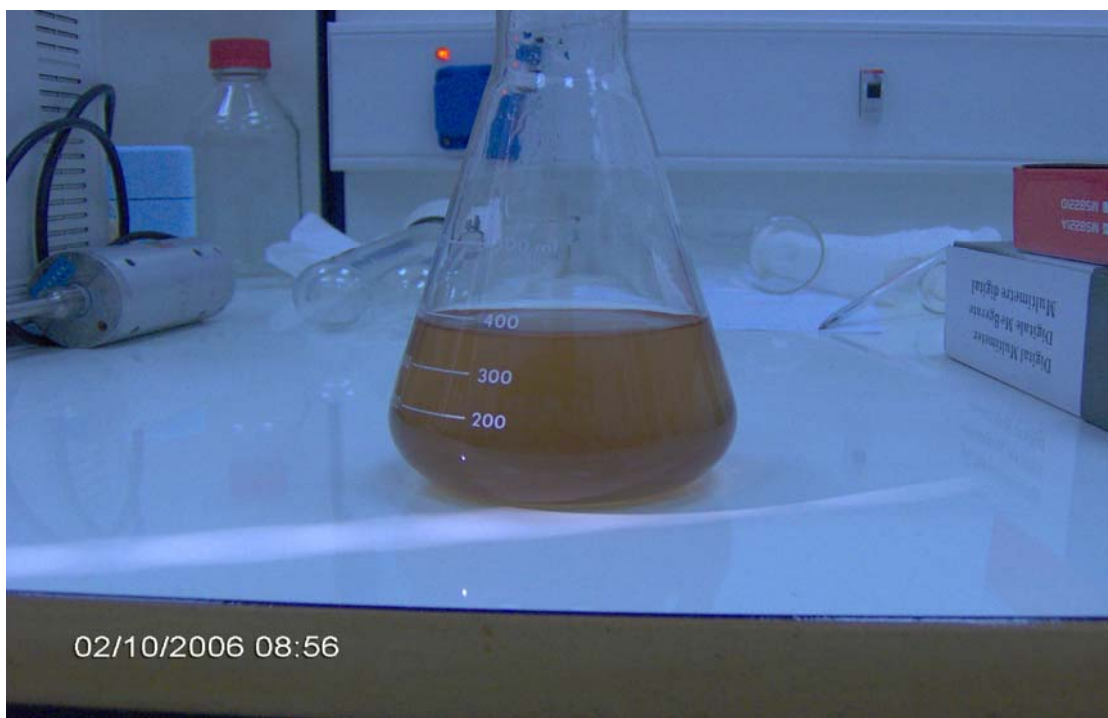
Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση του αέρα στη φωτοκαταλυτική διεργασία, μέσω πειραμάτων ετερογενούς φωτοκατάλυσης στα οποία διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση του αποβλήτου, η ποσότητα καταλύτη και το pH και ως μόνη μεταβλητή καθορίστηκε η παροχή ή μη αέρα.

Τέλος, η επόμενη παράμετρος της οποίας η σημασία καθορίστηκε πειραματικά ήταν η ακτινοβολία. Αυτό έγινε με πειράματα όπου υπήρχε προσθήκη υπεροξειδίου χωρίς άλλο καταλύτη, σε διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης με μόνη αλλαγή παραμέτρων τη χρήση της λάμπας UV.

Σε όλα τα προαναφερθέντα πειράματα η απόδοση της διεργασίας προσδιορίστηκε με παρακολούθηση της μεταβολής των εξής χαρακτηριστικών : φαινολικό φορτίο, συγκέντρωση C.O.D., χρώμα και συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων. Βαρύνουσα ήταν η σημασία των αποτελεσμάτων ως προς τη μεταβολή του φαινολικού φορτίου, αφού η μείωση του ήταν ο κύριος στόχος.



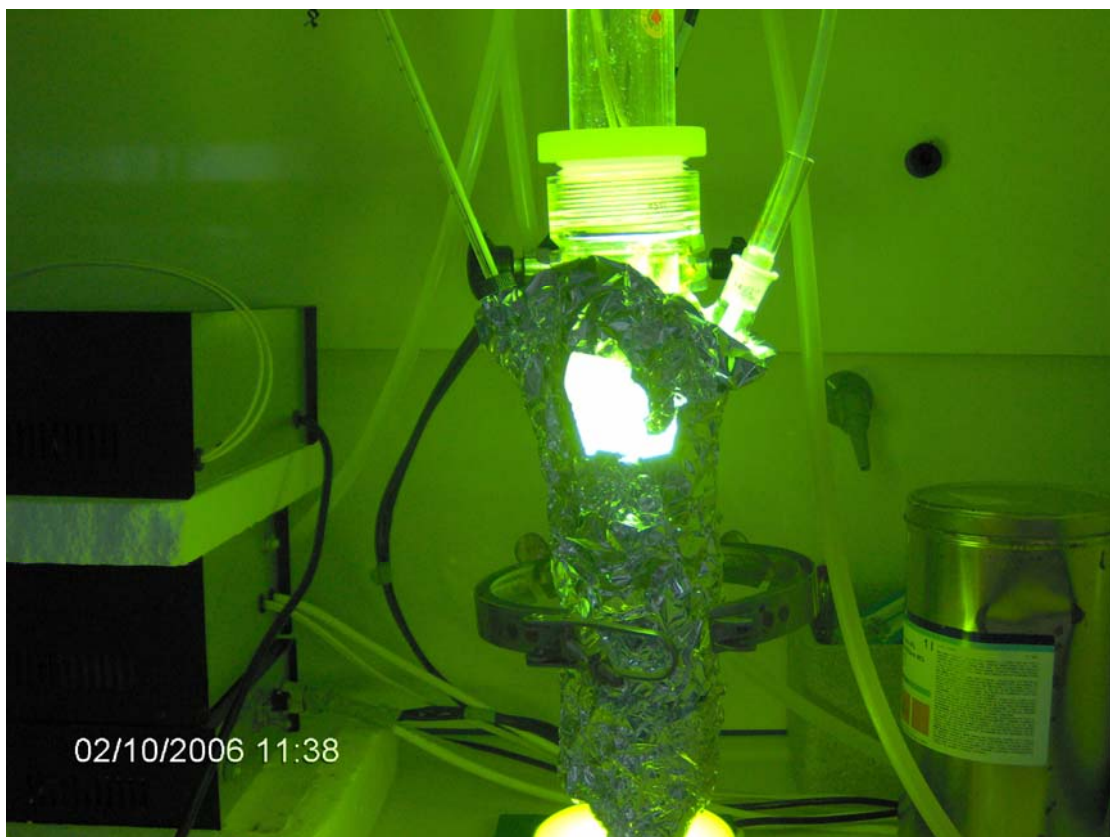
Σχ.7: Απόβλητο πριν την αραίωση



Σχ.8: Απόβλητο μετά την αραίωση



Σχ.9: Η πειραματική διάταξη εκτός λειτουργίας



Σχ.10: Η πειραματική διάταξη σε λειτουργία

6.4.ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων διενεργήθηκαν οι κάτωθι αναλύσεις :

6.4.1.ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε στο ψηφιακό πεχάμετρο MP 225 pH Meter 209 της εταιρείας METTLER TOLEDO.

6.4.2.ΖΥΓΙΣΗ

Η ζύγιση των στερεών έγινε σε ζυγό SCB 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

6.4.3.ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών έγινε διήθηση υπό κενό. Γνωστή ποσότητα αποβλήτου διηθείται μέσω ενός προζυγισμένου διηθητικού φίλτρου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι ξηραμένο το φίλτρο αυτό. Στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο στους 105°C για μία ώρα. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει ξανά τη ζύγιση του φίλτρου. Τέλος, η ποσότητα των ολικών στερεών υπολογίζεται από την διαφορά βάρους που προκύπτει μεταξύ των δυο ζυγίσεων διαιρούμενη με τη γνωστή ποσότητα του αποβλήτου.

6.4.4.ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (C.O.D.)

Οι τιμές του C.O.D. των δειγμάτων προσδιορίστηκαν μέσω της χρωματομετρικής μεθόδου. Κάθε δείγμα πρέπει να αραιώνεται κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή τιμών C.O.D. 0-1500mg/L. Στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα 2 mL σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρίας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Κατόπιν τοποθετείται στον αντιδραστήρα C.O.D. Reactor HACH Model 45600 και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 °C. Αφού το δείγμα ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο Portable Datalogging Spectrophotometer DR/2010 της εταιρείας HACH σε μήκος κύματος 620nm και στο πρόγραμμα 435. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως η μετατροπή της τιμής της απορρόφησης του δείγματος στην αντίστοιχη τιμή του C.O.D. έγινε μέσω καμπύλης βαθμονόμησης η οποία δημιουργήθηκε με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστών τιμών C.O.D..

6.4.5.ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή σε αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Έχει κριθεί απαραίτητο το χρώμα να απομακρύνεται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την απόρριψή τους σε υδάτινους πόρους. Κάθε δείγμα μετράται στο μήκος κύματος όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση. Έτσι τα δείγματα από απόβλητο βρώσιμης ελιάς παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 550 nm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται με φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό, όπου λαμβάνουμε ένα γράφημα με την βοήθεια του προγράμματος Origin 75. Το γράφημα αυτό παρουσιάζει την διακύμανση του χρώματος για το εύρος 800-200 nm. Επομένως

υπάρχει μια πλήρης άποψη της απορρόφησης του χρώματος και ειδικά στα 550 nm που κατεξοχήν ενδιαφέρουν.

6.4.6.ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Η μέτρηση των φαινολών γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο που απαιτεί παρασκευή διαλύματος γαλλικού οξέος και ανθρακικού νατρίου^[10].

Διάλυμα γαλλικού οξέος: Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 0,5 gr ξηρού γαλλικού οξέος σε 10 mL αιθανόλη κ συμπληρώνονται μέχρι τελικού όγκου με νερό. Αυτό διατηρείται για 2 εβδομάδες.

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: Διαλύονται 200 gr άνυδρου ανθρακικού νατρίου σε 800 mL νερού και βράζονται. Αφού αφεθούν να ψυχθούν, προστίθενται μερικοί κρύσταλλοι ανθρακικού νατρίου. Ύστερα από 24 ώρες γίνεται φιλτράρισμα και προστίθεται νερό μέχρι 1 L.

Εφόσον έχουν προετοιμαστεί κατάλληλα τα δείγματα, δημιουργείται μια καμπύλη βαθμονόμησης.

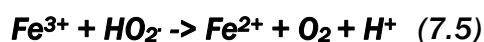
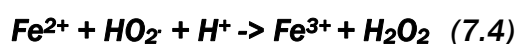
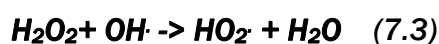
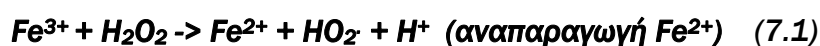
Τέλος, για τη μέτρηση των φαινολών θα πρέπει να προετοιμαστούν κατάλληλα τα δείγματα του αποβλήτου. Σε 20μL διαλύματος προστίθενται 1,58 mL νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 100μL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu και ακολουθεί καλή ανάμιξη. Μετά από χρονικό διάστημα 30 sec έως 8 min προστίθενται 300 μL διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Στη συνέχεια γίνεται ανάμιξη και τα διαλύματα μένουν για 2 ώρες στους 20 °C απουσία φωτός. Τέλος, οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται με φασματοφωτόμετρο UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Η απορρόφηση των φαινολών γίνεται στα 765 nm.

7.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

7.1.ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

7.1.1.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟΥΣΙΑ H₂O₂

Η χρήση αλάτων Fe²⁺ και Fe³⁺ ως φωτοκαταλύτες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί μία από τις πιο πρακτικές μεθόδους ομογενούς φωτοκατάλυσης. Το οικονομικό κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό και τα αποτελέσματα εφαρμογής τους αρκετά ικανοποιητικά. Ουσιαστικά πρόκειται για διεργασία του γνωστού τύπου φώτο-Fenton, δηλαδή διεργασία κατά την οποία χρησιμοποιείται Fe³⁺ παρουσία φωτός. Παρόλο που δεν πρόκειται αυστηρώς για διεργασία Fenton, έχει παρόμοια χαρακτηριστικά και λόγω του σχηματισμού μικρών ποσοτήτων H₂O₂, η αντίδραση Fenton μπορεί να προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό. Ωστόσο, επιβάλλεται η παρουσία ικανοποιητικού βαθμού ακτινοβολίας διότι η παρουσία του H₂O₂ στο διάλυμα είναι ανεπαρκής ώστε ο Fe²⁺ να αναπαραχθεί με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η αντίδραση αναγωγής του Fe³⁺ παρουσία φωτός.



Στην περίπτωση που επιχειρούμε τη φωτοκατάλυση χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως θα γίνει σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, η δράση του τρισθενούς σιδήρου εκδηλώνεται όπως φαίνεται στην αντίδραση (4.1) που παρατέθηκε ανωτέρω, δηλαδή μέσω της αντίδρασης τρισθενούς σιδήρου με νερό παρουσία ακτινοβολίας προς παραγωγή δισθενούς σιδήρου και ριζών υδροξυλίου (αντίδραση φώτο-Fenton).

Σε περίπτωση χρησιμοποίησης δισθενούς σιδήρου (όπως θα δοκιμαστεί σε επόμενο στάδιο) δεν υπάρχει κάποιος γνωστός μηχανισμός παραγωγής οξειδωτικών χωρίς τη μεσολάβηση υπεροξειδίου του υδρογόνου, οπότε η πλέον πιθανή περίπτωση είναι η μετατροπή αρχικά του δισθενούς σε τρισθενή σίδηρο, οφειλόμενη στο χαμηλό pH του διαλύματος, και εν συνεχεία η επανάληψη της αντιδράσεως (4.1).

Αρχικά μελετήθηκε η χρήση τρισθενούς σιδήρου, υπό τη μορφή εξαένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Διεξήχθη μια σειρά πειραμάτων στα οποία σε διάλυμα αποβλήτου 2,5% v/v προστέθηκαν 0,05 – 0,15 – 0,23 – 0,5 g/L τρισθενούς σιδήρου. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παρουσία αέρα και το pH βρισκόταν στο 4,5.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων γίνεται αντιληπτό ότι για τις δυο μικρότερες ποσότητες τριχλωριούχου σιδήρου (0,05 και 0,15 g/L) η απομάκρυνση των φαινολών ακολουθεί μια σχετικά αναμενόμενη πορεία. Υπάρχει δηλαδή μια βελτίωση των αποτελεσμάτων με την αύξηση της ποσότητας σιδήρου, περνώντας από μείωση κατά 47% σε 75%.

Στις μεγαλύτερες ποσότητες τα αποτελέσματα είναι περισσότερο πολύπλοκα. Τόσο στην περίπτωση των 0,23 g/L όσο και αυτή των 0,5 υπάρχει αυξημένη απομάκρυνση μέχρι τα 30 λεπτά ακολουθούμενη από απότομη πτώση μέχρι τη συμπλήρωση της πρώτης ώρας. Από το σημείο εκείνο επανερχόμαστε σε ανοδική πορεία, για να επιτευχθεί τελικά μείωση της τάξης του 70% στα 0,23 g/L, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η επιτευχθείσα απόδοση των 0,5 g/L (26%) είναι η χειρότερη αυτής της σειράς πειραμάτων.

Είναι επομένως προφανές ότι στα 30 λεπτά προκαλείται κάποια εξέλιξη που δημιουργεί τα προαναφερθέντα φαινόμενα. Σε αυτό είδαμε ότι ταυτίζονται τα δυο πειράματα με τη μεγαλύτερη ποσότητα τριχλωριούχου σιδήρου, όπως και στο ότι στα 60 περίπου λεπτά το φαινόμενο τερματίζεται. Είναι πολύ πιθανό αυτή η διεργασία να οφείλεται στην παραγωγή κάποιων παραπροϊόντων μέσα στο διάλυμα και πιο συγκεκριμένα στην παραγωγή χλωροφαινολών οι οποίες αυξάνουν το φαινολικό περιεχόμενο του διαλύματος. Προς την κατεύθυνση αυτή οδηγεί και η παρατήρηση ότι για διπλάσια ποσότητα FeCl_3 παρατηρείται μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης φαινολών στο μισό, παρατηρείται δηλαδή η ύπαρξη μιας αναλογίας. Η παραγωγή αυτή πρέπει να λαμβάνει χώρα μεταξύ 30 και 60 λεπτών και στη συνέχεια τερματίζεται, οπότε ξαναρχίζει η απομάκρυνση του φαινολικού φορτίου μέσω οξείδωσης.

Όσον αφορά τη μείωση του COD παρατηρούμε στο διάγραμμα (7.1) που ακολουθεί ότι τα αποτελέσματα βελτιώνονται με την αύξηση της ποσότητας του τριχλωριούχου σιδήρου που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα η απόδοση ξεκινά από 22% στα 0,05 g/L FeCl_3 , αυξάνεται σε 27% στα 0,15 g/L και ανέρχεται τελικά σε 35% και 44% στα 0,23 και 0,5 g/L αντίστοιχα. Επιτυγχάνεται επομένως διπλασιασμός της απόδοσης από το πρώτο στο τελευταίο πείραμα. Άρα, επαληθεύεται κάτι που ήταν αναμενόμενο, αφού έχοντας περισσότερο Fe^{3+} προκύπτουν περισσότερες ενεργές ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση (4.1).

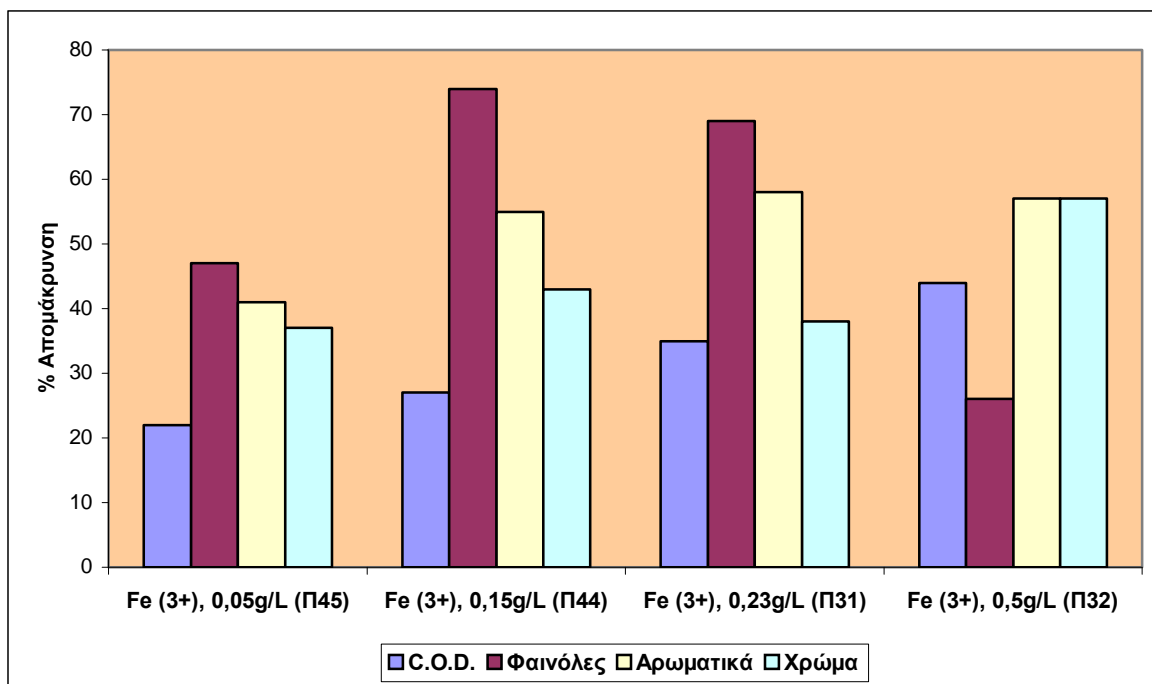
Παρόμοια εικόνα παρουσιάζεται και στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων. Και εδώ υπάρχει αύξηση της απόδοσης μέσω της αύξησης της ποσότητας τριχλωριούχου σιδήρου, ωστόσο στην περίπτωση αυτή τα 3 από τα 4 πειράματα εμφανίζουν παραπλήσια αποτελέσματα. Συγκεκριμένα στα 0,05 g/L η απόδοση φτάνει στο 41% και εν συνεχεία ανεβαίνει στο 55% για τα 0,15 g/L, στο 58% για τα 0,23 g/L και στο 57% για τα 0,5 g/L. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι αν και υπάρχει βελτίωση της απόδοσης, κάποτε προσεγγίζεται ένα σημείο πέρα από το οποίο είναι δύσκολο να βελτιωθεί περαιτέρω η απομάκρυνση των αρωματικών.

Τέλος, όσον αφορά την απόδοση απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για το χρωματισμό του διαλύματος, είναι και πάλι εμφανής η προαναφερθείσα τάση βελτίωσης των αποτελεσμάτων με τη αύξηση της ποσότητας τριχλωριούχου σιδήρου. Ξεκινώντας από 37% απομάκρυνση περνάμε σε 43%, 38% και τέλος 57% για τα 0,5 g/L.

Ακολουθεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα (7.1) που απεικονίζει τα αποτελέσματα αυτής της σειράς πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.

Φαινόλες	26-74%
C.O.D.	22-44%
Χρώμα	37-57%
Αρωματικά	41-58%

Πίνακας 7.1: Διακύμανση απόδοσης πειραμάτων



Διάγραμμα 7.1 : Συνολική επίδραση συγκέντρωσης τρισθενούς σιδήρου

7.1.2.ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟΥΣΙΑ H_2O_2

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο σημείο, στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται και άλατα Fe^{2+} εκτός από τα άλατα Fe^{3+} τα οποία εξετάστηκαν σε προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Ανεξάρτητα από τον τύπο άλατος που θα χρησιμοποιηθεί ισχύουν οι προαναφερθείσες αντιδράσεις, καθώς και η απαίτηση για παρουσία ακτινοβολίας σε ικανοποιητικό βαθμό.

Προκειμένου να διερευνηθεί ποια από τις δυο μορφές σιδήρου παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική διεργασία διενεργήθηκε μια σειρά πειραμάτων σύγκρισης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε εκ νέου εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) καθώς και δισθενής σίδηρος υπό τη μορφή του επταένυδρου θεικού σιδήρου ($FeO_4S \cdot 7H_2O$). Οι δυο καταλύτες προστέθηκαν σε διάλυμα

αποβλήτου 2,5% v/v σε ποσότητα 0,23 και 0,5 g/L ο καθένας. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παρουσία αέρα και το pH βρισκόταν στο 4,5.

Αρχικά, εξετάζονται οι δυο μορφές σιδήρου στη συγκέντρωση των 0,23 g/L. Στην περίπτωση του δισθενούς σιδήρου υπάρχει μια σταθερή αύξηση της απομάκρυνσης μέχρι τα 120 λεπτά, η οποία ακολουθείται από ελαφρά μείωση, με τελική απομάκρυνση φαινολών 45% στα 180 λεπτά. Όσον αφορά τον τριχλωριούχο σίδηρο, τα αποτελέσματα έχουν σχολιαστεί και ανωτέρω και περιληπτικά δείχνουν μεγάλη αύξηση της απομάκρυνσης μέχρι τα 30 λεπτά (59%), απότομη πτώση στη συνέχεια μέχρι τα 60 (39%) και νέα αύξηση μέχρι την τελική απόδοση στα 180 λεπτά (70%).

Στη συνέχεια περνάμε στη συγκέντρωση των 0,5 g/L για κάθε μορφή καταλύτη. Εδώ ο δισθενής σίδηρος εμφανίζει αμελητέα απόδοση στην πρώτη μισή ώρα (6% απομάκρυνση), η οποία αυξάνεται στη συνέχεια (40% τελική απόδοση απομάκρυνσης φαινολών). Τα αποτελέσματα και αυτής της συγκέντρωσης τριχλωριούχου σιδήρου έχουν σχολιαστεί σε προηγούμενη σειρά πειραμάτων, έτσι εδώ αναφέρεται μόνο ότι ξεκινάει με μεγάλη απομάκρυνση στο ημίωρο (34%) και εν συνεχεία περνάει σε αρνητικά επίπεδα απόδοσης μέσα στην πρώτη ώρα (-13% στα 60 λεπτά). Τελικά, η απομάκρυνση των φαινολών επανέρχεται με ανοδικό ρυθμό μέχρι τα 120 λεπτά (32%) αλλά το πείραμα κλείνει τελικά λίγο πιο χαμηλά (26% στο τρίωρο).

Εξετάζοντας συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των φαινολών προκύπτει ότι ο δισθενής σίδηρος εμφανίζει μια σταθερότητα στην απόδοση του η οποία δείχνει ανεπηρέαστη ουσιαστικά από τη μεταβολή στη συγκέντρωσή του. Αντίθετα, ο τρισθενής σίδηρος παρουσιάζει πολύ μεγάλη διακύμανση στην απόδοση του και μάλιστα επηρεάζεται αρνητικά από την αύξηση της συγκέντρωσης. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε σε πιθανή δημιουργία φαινολικών παραγώγων μέσα στο διάλυμα, τα οποία αυξάνουν το φαινολικό φορτίο, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας. Πάντως, η απόδοση που επιτυγχάνει ο τρισθενής σίδηρος στη μικρότερη συγκέντρωση είναι πολύ μεγαλύτερη από την καλύτερη επίδοση του δισθενούς σιδήρου. Αυτό το γεγονός, σε συνδυασμό με το ότι η καλύτερη επίδοση προέρχεται από ποσότητα καταλύτη ίση με το μισό της ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε για τη μέγιστη απόδοση του δισθενούς σιδήρου, δείχνει ότι ο τρισθενής σίδηρος είναι αναμφισβήτητα προτιμότερος για τη μείωση του φαινολικού φορτίου.

Ξεκινώντας από τις μετρήσεις που αφορούν το COD, βλέπουμε ότι στη μικρότερη συγκέντρωση ο δισθενής σίδηρος επιτυγχάνει μείωση κατά 26% και ο τρισθενής κατά 35%, ενώ στη μεγαλύτερη ο δισθενής μειώνει το COD κατά 30% και ο τρισθενής κατά 44%. Επομένως αφενός φαίνεται ότι και οι δυο μορφές του καταλύτη παρουσιάζουν αυξημένη (έστω και σε μικρό βαθμό) απόδοση με την αύξηση της συγκέντρωσης τους όπως είναι αναμενόμενο και αφετέρου ότι και στις δυο συγκεντρώσεις ο τριχλωριούχος υπερέχει σε αποτελεσματικότητα.

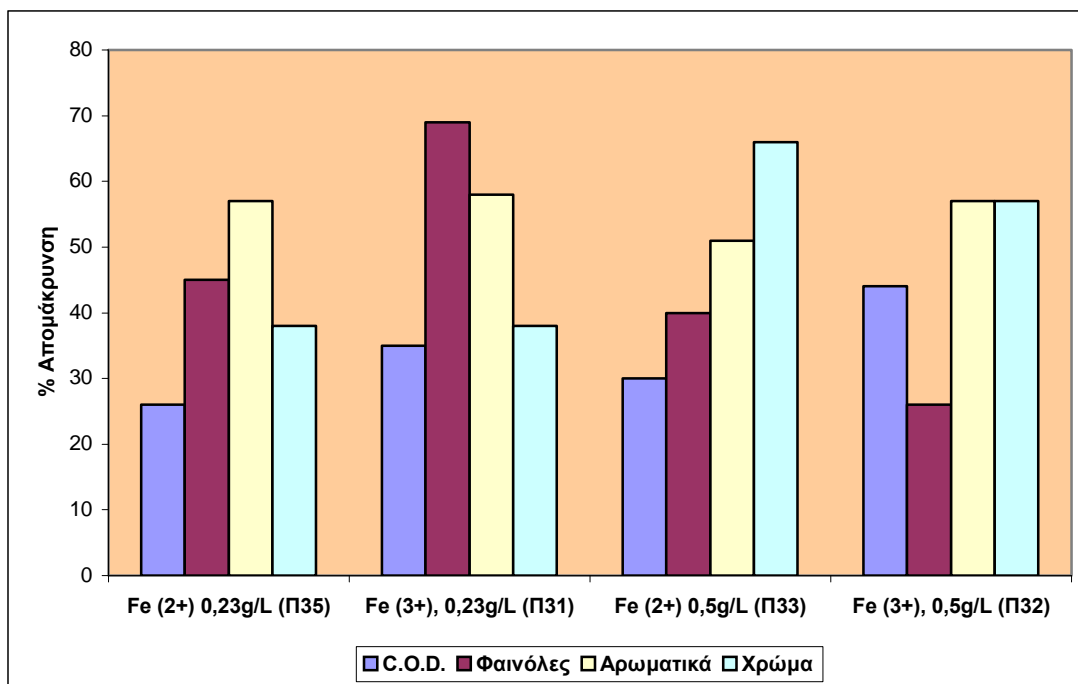
Στην απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων όσον αφορά τη μικρότερη συγκέντρωση ο δισθενής σίδηρος προκαλεί απομάκρυνση κατά 57% και ο τρισθενής πρακτικά την ίδια (58%). Στη μεγαλύτερη συγκέντρωση οι τιμές δε μεταβάλλονται ουσιαστικά αφού η απομάκρυνση φτάνει στο 57% για τον τρισθενή και στο 51% για το δισθενή. Επομένως στην περίπτωση αυτών των ενώσεων γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την απόδοση, αφού πιθανώς έχουν εξαντληθεί τα περιθώρια βελτίωσης, και ότι οι δυο μορφές του καταλύτη ουσιαστικά έχουν ισοδύναμη αποτελεσματικότητα, με ένα ελάχιστο προβάδισμα και πάλι του τρισθενούς σιδήρου.

Τέλος, στην περίπτωση των οργανικών των υπεύθυνων για το χρώμα και ξεκινώντας ξανά από τη μικρότερη συγκέντρωση βλέπουμε ότι σε αυτή υπάρχει απόλυτη ταύτιση των αποτελεσμάτων (38% απομάκρυνση και στις δυο περιπτώσεις) ενώ στη μεγαλύτερη συγκέντρωση υπάρχει σημαντική βελτίωση και για τις δυο μορφές, φτάνοντας το 66% για το δισθενή και το 57% για τον τρισθενή. Πέρα από την αύξηση της απόδοσης σε αυτόν τον τομέα, παρατηρούμε ότι οι διαφορές στην απόδοση είναι πρακτικά αμελητέες.

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα (7.2) που αφορά τις επιδόσεις αυτής της σειράς πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.

Φαινόλες	26-70%
C.O.D.	26-44%
Χρώμα	38-66%
Αρωματικά	51-58%

Πίνακας 7.2: Διακύμανση απόδοσης πειραμάτων



Διάγραμμα 7.2 : Συγκριτική παρουσίαση δισθενούς – τρισθενούς σιδήρου

Εν κατακλείδι από τη σειρά πειραμάτων προκύπτει ότι στον τομέα των φαινολών υπάρχει ξεκάθαρη υπέροχη του τρισθενούς σιδήρου (σε συγκέντρωση 0,23 g/L), προβάδισμα το οποίο μειώνεται στην περίπτωση του COD και πρακτικά δεν υφίσταται στις υπόλοιπες παραμέτρους. Εφόσον όμως η σημαντικότερη προτεραιότητα αποτελεί η μείωση του φαινολικού φορτίου, είναι ξεκάθαρο ότι ο τρισθενής σίδηρος είναι η πιο ικανοποιητική επιλογή για την κάλυψη των αναγκών μας. Επίσης, η προσθήκη της μικρότερης από τις δυο συγκεντρώσεις, αφού αυτή μας παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς τις φαινόλες, δε συνεπάγεται θυσία της απόδοσης στις άλλες κατηγορίες σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ εξασφαλίζει και οικονομικά οφέλη.

7.1.3.ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ- H_2O_2

Τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σύστημα είναι πολύ σημαντική. Η

σπουδαιότητα για την ετερογενή φωτοκατάλυση θα αναλυθεί αργότερα. Στην ομογενή φωτοκατάλυση η συνεργιστική δράση του υπεροξειδίου με τον καταλύτη βελτιώνει κατά πολύ τα αποτελέσματα σε σχέση με τη χρησιμοποίηση μόνο του καταλύτη ή του υπεροξειδίου.

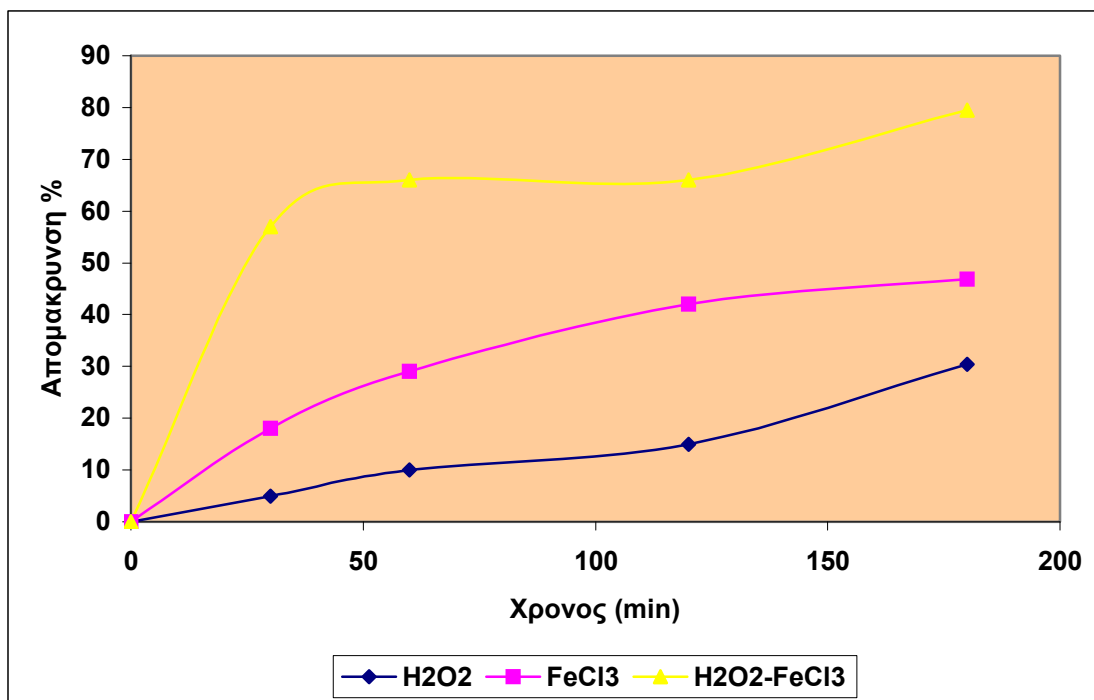
Όπως υποδείχθηκε από τις αντιδράσεις (7.1)-(7.5) υπάρχει ένας μηχανισμός μέσω του οποίου ο τρισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε δισθενή και αντίστροφα ενώ ταυτόχρονα παράγονται και ρίζες υδροξυλίου απαραίτητες για την οξείδωση οργανικών ενώσεων του υπό επεξεργασία αποβλήτου. Στο μηχανισμό αυτό το υπεροξείδιο έχει σημαντικό ρόλο, επομένως προέκυψε η ανάγκη να διερευνηθεί το αποτέλεσμα που θα είχε η προσθήκη επιπλέον ποσότητας του. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκε μια σειρά τριών πειραμάτων με κοινά χαρακτηριστικά τους τη διάρκεια (3 ώρες), τη συγκέντρωση του αποβλήτου (2,5% v/v), το pH (4,5) και το συνεχή αερισμό. Στο ένα υπήρχε μόνο προσθήκη τρισθενούς σιδήρου (0,05 g/L), στο δεύτερο προσθήκη μόνο υπεροξειδίου (100 mg/L) και τέλος στο τρίτο συνδυασμός των ανωτέρω σε αυτές τις ποσότητες.

Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε ότι στη μείωση των φαινολών το υπεροξείδιο μόνο του επιτυγχάνει ήδη αρκετά καλά αποτελέσματα. Το πέρασμα της πρώτης ώρας δε σηματοδοτεί μεγάλη απομάκρυνση (10%) αλλά στα 180 λεπτά το ποσοστό αυτό έχει φτάσει στο 30%.

Ο καταλύτης μόνος του ισοφαρίζει πρακτικά την καλύτερη επίδοση του υπεροξειδίου ήδη από τα πρώτα 60 λεπτά (29%) και η απομάκρυνση συνεχίζει να αυξάνεται φτάνοντας το 42% στα 120 λεπτά και βελτιούμενη λίγο ακόμα μέχρι το τέλος (47%).

Όταν γίνει συνδυασμός τους, επιβεβαιώνονται πλήρως τα αναμενόμενα με βάση τη θεωρία. Η απομάκρυνση ήδη από τα 30 λεπτά έχει φτάσει το 57%, ανεβαίνει στο 66% στη 1 και στις 2 ώρες και το πείραμα ολοκληρώνεται με μείωση του φαινολικού φορτίου κατά 80%.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, καταρχήν όσον αφορά τις φαινόλες, φαίνονται στο διάγραμμα (7.3) που ακολουθεί.



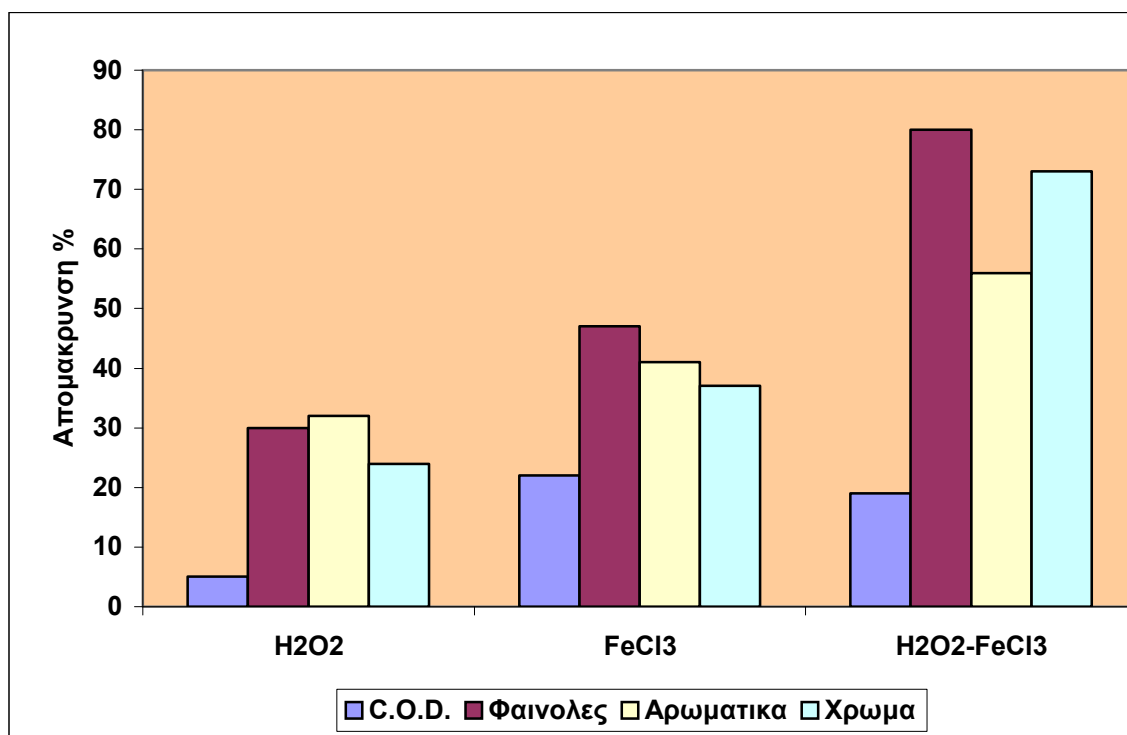
Διάγραμμα 7.3 : Συγκριτική απόδοση απομάκρυνσης φαινολών

Περνώντας στις υπόλοιπες μετρούμενες παραμέτρους και ξεκινώντας από το C.O.D., βλέπουμε ότι το υπεροξειδίο μόνο του επιτυγχάνει μια αμελητέα μείωση της τάξης του 5%, γεγονός που μας οδηγεί στην υπόθεση ότι η συνεισφορά στον έλεγχο αυτής της παραμέτρου δεν είναι σημαντική. Ο καταλύτης μόνος του πέτυχε μείωση κατά 19%, ενώ η βελτίωση με το συνδυασμό τους ήταν ελάχιστη (μείωση κατά 22%), κάτι που μοιάζει να επιβεβαιώνει την υπόθεση περί μικρής ικανότητας μείωσης του C.O.D. από πλευράς υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Όσον αφορά το χρώμα, το υπεροξειδίο επιτυγχάνει μείωση κατά 24% ενώ και ο σίδηρος δεν απέχει παρά πολύ, αν και ελαφρά βελτιωμένος, φτάνοντας στο 37%. Ωστόσο, η εικόνα που εμφανίστηκε στις φαινόλες, δηλαδή η μεγάλη βελτίωση των αποτελεσμάτων με χρήση του συνδυασμού τους, επανέρχεται εδώ αφού με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση κατά 73%.

Τέλος, η απόδοση στην απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων εμφανίζει παρεμφερή συμπεριφορά. Ξεκινάμε με μείωση 32% με χρήση μόνο υπεροξειδίου του υδρογόνου, το ποσοστό αυτό αυξάνεται σε 41% με χρήση μόνο καταλύτη, ενώ ο συνδυασμός τους και πάλι έχει τα καλύτερα αποτελέσματα φτάνοντας στο 56%.

Η συγκεντρωτική εικόνα που προκύπτει από αυτή τη σειρά πειραμάτων εμφανίζεται στο διάγραμμα (7.4) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 7.4 : Συγκριτική παρουσίαση σειράς πειραμάτων

Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι με τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε και στην πράξη η επίτευξη βελτιωμένων αποτελεσμάτων με την ταυτόχρονη προσθήκη σιδήρου ως καταλύτη και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν ήταν πολύ ικανοποιητικά, ειδικά για τις φαινόλες που κυρίως μας ενδιαφέρουν, και μάλιστα χρησιμοποιώντας και μειωμένη ποσότητα τρισθενούς σιδήρου σε σχέση με εκείνη που μας είχε δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα του.

7.2.ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

7.2.1.ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία διενεργήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων με σκοπό να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του TiO_2 . Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα σύμφωνα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ο συνθετικός εργαστηριακός καταλύτης χωρίς την επίδραση της ακτινοβολίας, δηλαδή χωρίς να ανάψει η λάμπα. Και στις δυο περιπτώσεις η συγκέντρωση του αποβλήτου ρυθμίστηκε στο 2,5% v/v ενώ η ποσότητα καταλύτη που προστέθηκε ήταν 1 και 1,5 g/L. Η χρονική διάρκεια του πειράματος προσδιορίστηκε στις 2 ώρες και σε όλη τη διάρκεια του υπήρχε συνεχής παροχή αέρα, ενώ το pH βρισκόταν στο 4,5.

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχηματίζεται μια γενική εικόνα που δείχνει ότι μετά το πέρας του πρώτου ημώρου η απόδοση ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους δε βελτιώνεται, παραμένοντας πρακτικά σταθερή ή ακόμα και βαίνοντας μειούμενη. Επομένως καταλήξαμε στην απόφαση να προηγείται κάθε πειράματος ένα ημίωρο διάστημα μεταξύ της προσθήκης του καταλύτη στο διάλυμα και της στιγμής που η λάμπα τίθεται σε λειτουργία. Κατά το διάστημα αυτό το διάλυμα υποβάλλεται σε συνεχή ανάδευση με χρήση μαγνητικού μέσου προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης εξισορρόπηση της προσρόφησης και της αντίστροφης της διαδικασίας για τα οργανικά στην επιφάνεια του καταλύτη.

7.2.2.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Ένα πρακτικό πρόβλημα που παρουσιάζεται με τη χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη είναι η ανεπιθύμητη επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων η οποία παρατηρείται όταν υπάρχει απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι

δέκτες αυτοί έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται, να παράγουν επιπλέον ρίζες και οξειδωτικά, να αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων καθώς και να αποτρέπουν προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων αποτελεί το μοριακό οξυγόνο, το οποίο και εμποδίζει την επανασύνδεση του ζεύγους και ταυτόχρονα ευνοεί την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Επομένως, το μοριακό οξυγόνο κρίνεται απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων καθώς και για την δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου. Οι ενεργές αυτές ρίζες έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τις ρίζες υδροξυλίου δηλαδή μπορούν να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις.

Για τη μελέτη της επίδρασης του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με χρήση συνθετικού TiO_2 ως καταλύτη, συγκέντρωσης 1 g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα ήταν 2,5% v:v, με pH 4,5 και η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν 3 ώρες.

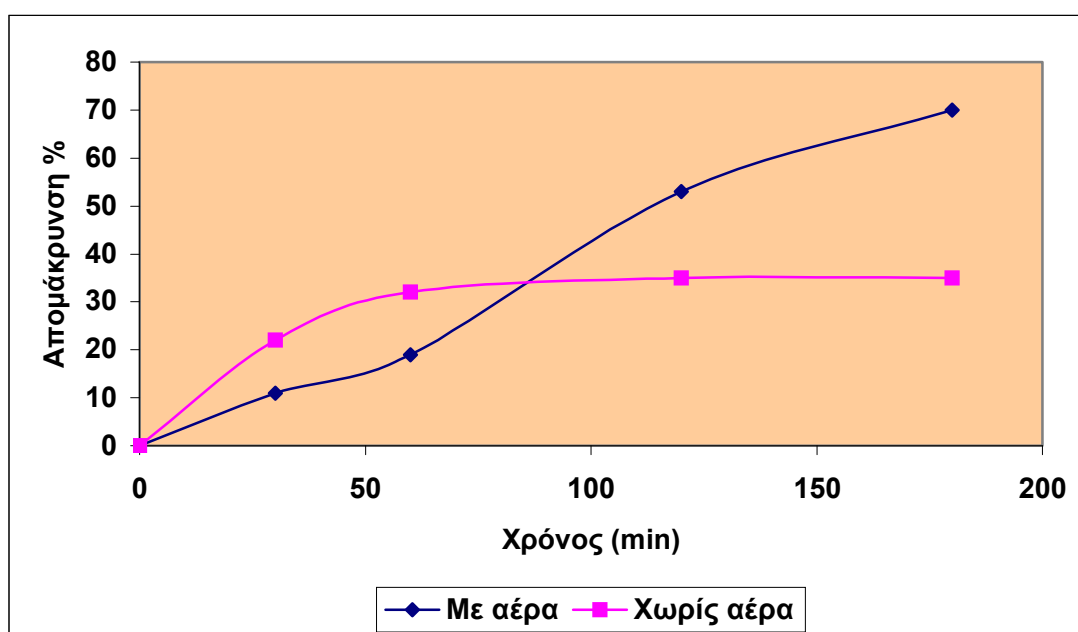
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (7.5) η συνεχής παροχή αέρα είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού των φαινολών. Ήδη, από τα πρώτα 30 λεπτά παρατηρείται πως το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 11%, ενώ με τη συμπλήρωση της πρώτης ώρας το ποσοστό απομάκρυνσης σχεδόν διπλασιάζεται και φτάνει το 20%. Στη συνέχεια, η απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό και επιτυγχάνεται τελικά τιμή 70% στα 180 λεπτά.

Χωρίς την παρουσία αέρα τα αποτελέσματα είναι σαφώς κατώτερα. Εδώ παρατηρείται πως μετά από 30 λεπτά φωτοκατάλυσης υπάρχει μια σημαντική μείωση των φαινολών της τάξης του 22% και στα επόμενα 30 λεπτά η απομάκρυνση φτάνει το 32%. Στην συνέχεια όμως το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά με αποτέλεσμα να φτάνει το 35% ύστερα από 180 λεπτά. Η αυξημένη αρχική μείωση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η όποια διάσπαση των φαινολών οφείλεται κυρίως στην δράση του λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με την ύπαρξη καταλύτη. Έτσι, δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις. Στην συνέχεια όμως απουσία μοριακού οξυγόνου, δηλαδή δέκτη ηλεκτρονίων, υπάρχει επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την αδρανοποίηση του καταλύτη. Παράλληλα, δε δημιουργούνται νέες ρίζες υδροξυλίου παρά ελάχιστες, μέσω του λαμπτήρα, με αποτέλεσμα να είναι

λογική και η ελάχιστη μείωση των φαινολών που παρατηρείται μετά τα πρώτα 60 λεπτά.

Αντίθετα, με την παρουσία αέρα παρατηρείται μία συνεχόμενη αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των φαινολών. Αυτό οφείλεται στη μη αδρανοποίηση του καταλύτη, μέσω της αποφυγής της επανασύνδεσης οπών – ηλεκτρονίων, καθώς και στη συνεχόμενη δημιουργία οξειδωτικών μέσων δηλαδή ριζών υδροξυλίου και ενεργών ριζών οξυγόνου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως η τελική μείωση των φαινολών παρουσία αέρα είναι διπλάσια από αυτή που επιτεύχθηκε απουσία αέρα.

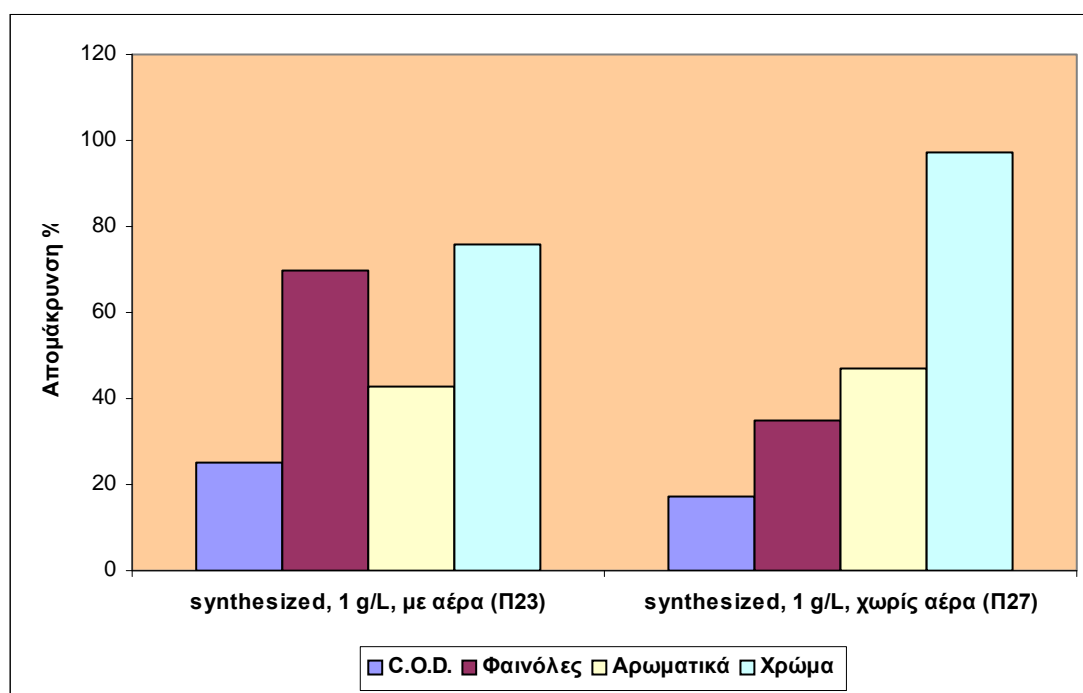
Ακολουθεί διάγραμμα (7.5) που απεικονίζει την κατάσταση όσον αφορά τις φαινόλες.



Διάγραμμα 7.5 : Επίδραση αερισμού στην απομάκρυνση φαινολών

Εν συνεχεία, ως προς την επίδραση του αερισμού στο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), του χρώματος και των αρωματικών ενώσεων παρατηρούνται τα εξής. Παρουσία αέρα το ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) φτάνει το 25% ύστερα από 180 λεπτά φωτοκατάλυσης. Από την άλλη όμως, δηλαδή απουσία αέρα κατά τη διάρκεια του πειράματος, το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 17%. Επομένως παρατηρείται και για αυτήν την παράμετρο μια διαφορά που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τις διαπιστώσεις που προαναφέρθηκαν. Όσον αφορά όμως το

ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της απουσίας αέρα παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση (97%) σε σχέση με την παρουσία αέρα (76%). Τέλος, ως προς τις αρωματικές ενώσεις τα αποτελέσματα των πειραμάτων ουσιαστικά ταυτίζονται, αφού χωρίς αέρα επιτυγχάνεται απόδοση 47% και παρουσία αέρα 43%.



Διάγραμμα 7.6 : Συγκριτική παρουσίαση πειραμάτων

7.2.3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ TiO₂ ΣΤΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ – H₂O₂

Έχει προαναφερθεί ότι η παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, μέσω ενός λαμπτήρα εκκενώσεως υψηλής πίεσης Hg, είναι ιδιαίτερα σημαντική. Αποτελεί την πιο άμεση και αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες προκύπτουν από τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, αν και στη δική μας περίπτωση το μήκος κύματος είναι διαφορετικό από το απαιτούμενο για τη διεργασία αυτή. Το υπεροξείδιο είτε βρίσκεται μέσα στο σύστημα αλλά σε μικρές συγκεντρώσεις, είτε προστίθεται στα πλαίσια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Παράλληλα, είναι γνωστό ότι το φως έχει την ιδιότητα να δημιουργεί θετικές οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα οι οπές αυτές να αντιδρούν με ιόντα OH^- ή με τα μόρια νερού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως με την παρουσία καταλύτη η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων αυξάνεται κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Επομένως παρατηρείται πως ο συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας, υπεροξειδίου του υδρογόνου και καταλύτη είναι ο πλέον κατάλληλος.

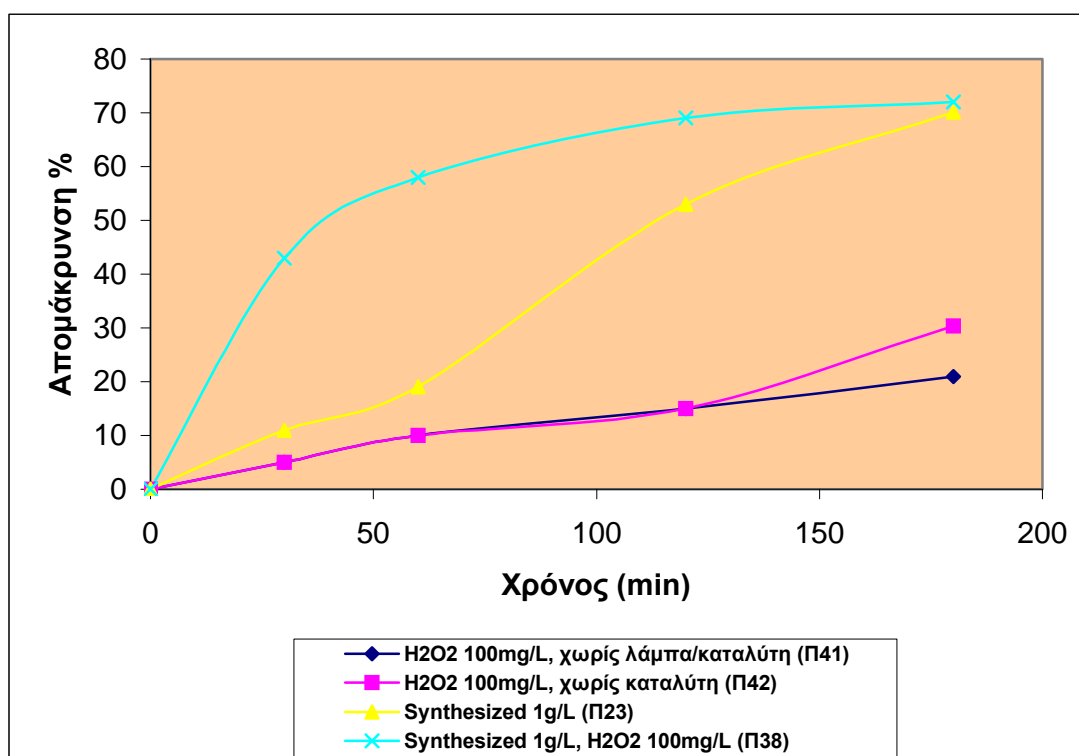
Προκειμένου να διερευνηθούν τα ανωτέρω θεωρητικά συμπεράσματα διενεργήθηκε μια σειρά πειραμάτων. Αρχικά υπήρξε συνύπαρξη και των τριών παραγόντων (ακτινοβολία, υπεροξείδιο του υδρογόνου και καταλύτης). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η διαδικασία χωρίς καταλύτη, χωρίς καταλύτη ούτε και ακτινοβολία και τέλος με συνθετικό καταλύτη και ακτινοβολία. Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν διάρκειας 3 ωρών με συνεχή αερισμό και συγκέντρωση αποβλήτου 2,5 % v/v. Το pH του διαλύματος ήταν 4,5. Η συγκέντρωση του καταλύτη, όπου αυτός χρησιμοποιήθηκε, ήταν 1 g/L. Τέλος, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου επιλέχθηκε να είναι 100mg/L αφού για μεγαλύτερες ποσότητες έχει διαπιστωθεί αρνητική επίδραση του.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι, αναμφίβολα, ο συνδυασμός όλων των παραγόντων παράγει πολύ ικανοποιητικότερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση των φαινολών. Παρουσία μόνο υπεροξειδίου παρατηρείται μια μείωση κατά 10% την πρώτη ώρα και κατά μόλις 15% τη δεύτερη ώρα. Με τη συμπλήρωση των 180 λεπτών το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε 21%. Η επιτευχθείσα αυτή τιμή ήταν προϊόν της παρουσίας μόνο του υπεροξειδίου του υδρογόνου το οποίο λειτουργεί στην περίπτωση αυτή σαν οξειδωτικό (bleaching), προκαλώντας την απομάκρυνση ενός υπολογίσιμου τμήματος του φαινολικού φορτίου.

Όταν το υπεροξείδιο του υδρογόνου συνδυαστεί με την υπεριώδη ακτινοβολία τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται ελαφρά και ιδίως στα τελευταία λεπτά του πειράματος. Παρατηρείται το ίδιο ακριβώς ποσοστό απομάκρυνσης με την προηγούμενη περίπτωση για τα πρώτα 120 λεπτά και η τελική επιτευχθείσα απόδοση αγγίζει το 30%.

Συνδυάζοντας και τους τρεις παράγοντες προέκυψαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Πιο αναλυτικά, ήδη στα πρώτα 30 λεπτά της φωτοκατάλυσης το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών είναι 43%. Στη συνέχεια ομαλοποιείται η αύξησή του φτάνοντας τελικά το 72%. Παρατηρείται έτσι η σημαντικότερη

συνεισφορά του καταλύτη στην όλη επεξεργασία του αποβλήτου. Με την παρουσία του καταλύτη δημιουργούνται ακόμα πιο πολλά οξειδωτικά σε σχέση με προηγουμένως (ρίζες υδροξυλίου) υπερδιπλασιάζοντας το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών. Η ενεργοποίηση βέβαια του καταλύτη πραγματοποιείται μέσω του φωτός δημιουργώντας θετικές οπές στην επιφάνειά του.



Διάγραμμα 7.7 : Συγκριτική παρουσίαση απομάκρυνσης φαινολών

Περνώντας στην εξέταση και των υπόλοιπων μετρούμενων παραμέτρων επιβεβαιώνεται η εικόνα που έχει σχηματισθεί από τις φαινόλες.

Όσον αφορά το C.O.D. παρατηρείται πως είτε παρουσία είτε απουσία ακτινοβολίας το ποσοστό απομάκρυνσης παραμένει το ίδιο (5%). Δεν ισχύει όμως το ίδιο για την συνύπαρξη φωτός και καταλύτη στο σύστημα απόβλητο/H₂O₂. Εδώ το αποτέλεσμα είναι σαφώς καλύτερο. Επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνσης 47%, δηλαδή κατά πολύ βελτιωμένο. Φαίνεται έτσι η μεγάλη συνεισφορά του καταλύτη στον έλεγχο της συγκεκριμένης παραμέτρου.

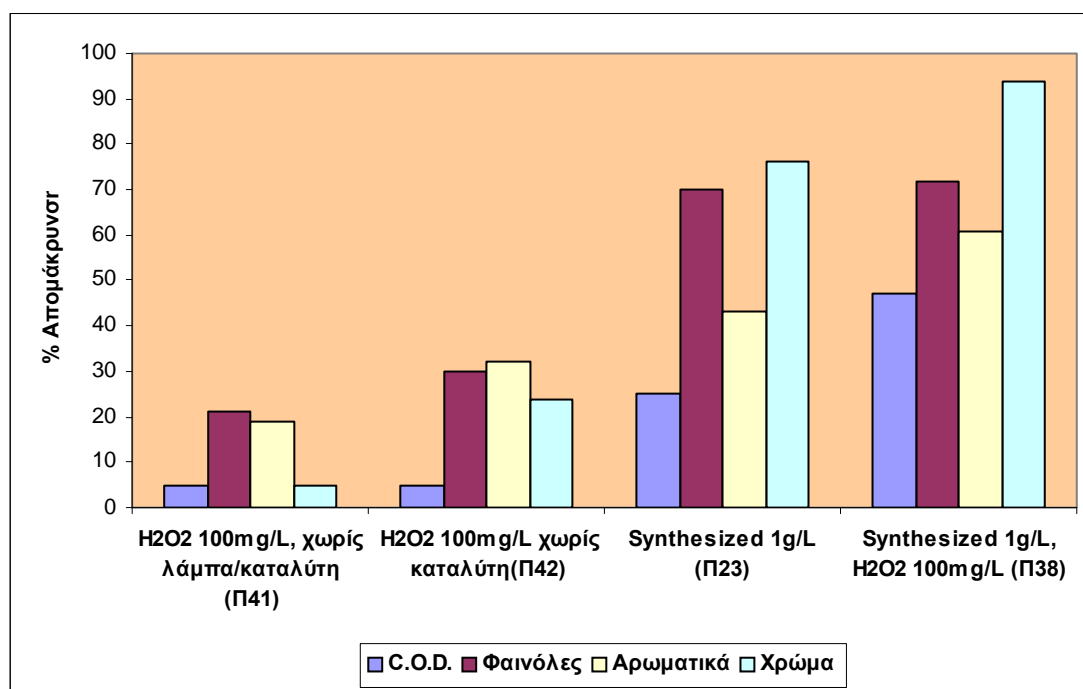
Μεγάλες αποκλίσεις παρουσιάζονται και στην απομάκρυνση του χρώματος. Χωρίς την παρουσία ακτινοβολίας και καταλύτη το ποσοστό απομάκρυνσης είναι πολύ

μικρό, της τάξης του 5%. Ούτε σε αυτή την παράμετρο φαίνεται να έχει ουσιαστική επίδραση η ύπαρξη και μόνο του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Με την προσθήκη όμως του λαμπτήρα το ποσοστό αυτό αυξάνεται σημαντικά φτάνοντας τελικά το 24%. Περαιτέρω μείωση του χρώματος παρατηρείται με την προσθήκη στα προηγούμενα και του καταλύτη. Το χρώμα σχεδόν εξαφανίζεται αφού το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 94%. Για ακόμα μία φορά αποδείχτηκε πως ο συνδυασμός φωτός, καταλύτη και υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ο ιδανικός.

Τα ίδια βέβαια ισχύουν και για την απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων. Ο συνδυασμός των τριών παραγόντων προκαλεί μια μείωση 61% την στιγμή που χωρίς τον καταλύτη και χωρίς το λαμπτήρα η μείωση είναι μόλις 19%. Τέλος με την ύπαρξη λαμπτήρα αλλά απουσία καταλύτη από το υπό επεξεργασία σύστημα, το ποσοστό απομάκρυνσης των αρωματικών ενώσεων είναι 32%.

Φαινόλες	21-72%
C.O.D.	5-47%
Χρώμα	5-94%
Αρωματικά	19-61%

Πίνακας 7.3: Διακύμανση απόδοσης πειραμάτων



Διάγραμμα 7.8 : Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

7.2.4.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ H₂O₂ ΣΤΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο και δέκτη ηλεκτρονίων όπως και το οξυγόνο με τα ίδια θετικά αποτελέσματα στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Δρα συνεργιστικά με τον καταλύτη στα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας αφού είναι ικανό να δεσμεύσει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τον καταλύτη στην ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) και ταυτόχρονα να δημιουργήσει επιπλέον ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου όπως φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

H₂O₂ + hv -> 2OH· (7.6) (όχι όμως στο μήκος κύματος που χρησιμοποιούμε σε αυτά τα πειράματα)

H₂O₂ + e⁻ + TiO₂ -> OH· + OH· + TiO₂ (7.7)

H₂O₂ + O₂⁻ -> OH· + OH· + O₂ (7.8)

Ενώ το υπεροξείδιο του υδρογόνου παγιδεύει τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, επιτυγχάνει ταυτόχρονα την αποφυγή της επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο η αρκετά υψηλή συγκέντρωση H₂O₂ έχει δράση «διπλής» κατεύθυνσης στην αντίδραση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Αυτό σημαίνει ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου ο ρυθμός οξείδωσης επηρεάζεται αρνητικά πιθανότατα λόγω της αυτοαποδόμησης του H₂O₂ σε οξυγόνο και νερό και της απομάκρυνσης των ριζών υδροξυλίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

H₂O₂ + OH· -> H₂O + HO₂· (7.9)

2H₂O₂ -> 2H₂O + O₂ (7.10)

Προκειμένου να διερευνηθεί επακριβώς η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα πραγματοποιήθηκε μια

σειρά πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε συνθετικός εργαστηριακός καταλύτης σε συγκέντρωση 1 g/L σε διάλυμα 2,5% v/v σε απόβλητο. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παροχή αέρα και το pH βρισκόταν στο 4,5. Πραγματοποιήθηκαν 4 πειράματα με προσθήκη 25, 50, 100 και 150 mg/L H₂O₂ και τα αποτελέσματα τους συγκρίθηκαν με ένα πείραμα ιδίων συνθηκών στο οποίο δεν υπήρξε προσθήκη H₂O₂.

Παρατηρώντας το διάγραμμα (7.9) είναι εμφανές ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 25 και 50 mg/L είναι πρακτικά παράλληλες, με την καμπύλη των 50 mg/L να είναι μετατοπισμένη προς τα πάνω, γεγονός αναμενόμενο λόγω της καλύτερης απόδοσης που προσφέρει η υψηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτή η ομοιότητα των καμπυλών είναι ενδεικτική της παρόμοιας συμπεριφοράς που εκδηλώνουν οι δυο διαφορετικές ποσότητες H₂O₂ ως προς την απομάκρυνση των φαινολών. Η απομάκρυνση αυξάνεται με σταθερό ουσιαστικά ρυθμό μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας για τα 50 mg/L και μέχρι τα 130 περίπου λεπτά για τα 25 mg/L (στη συνέχεια αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό) και οι μέγιστες τιμές μείωσης των φαινολών επιτυγχάνονται και στις 2 περιπτώσεις στα 180 λεπτά (57% για τα 25 και 74% για τα 50 mg/L).

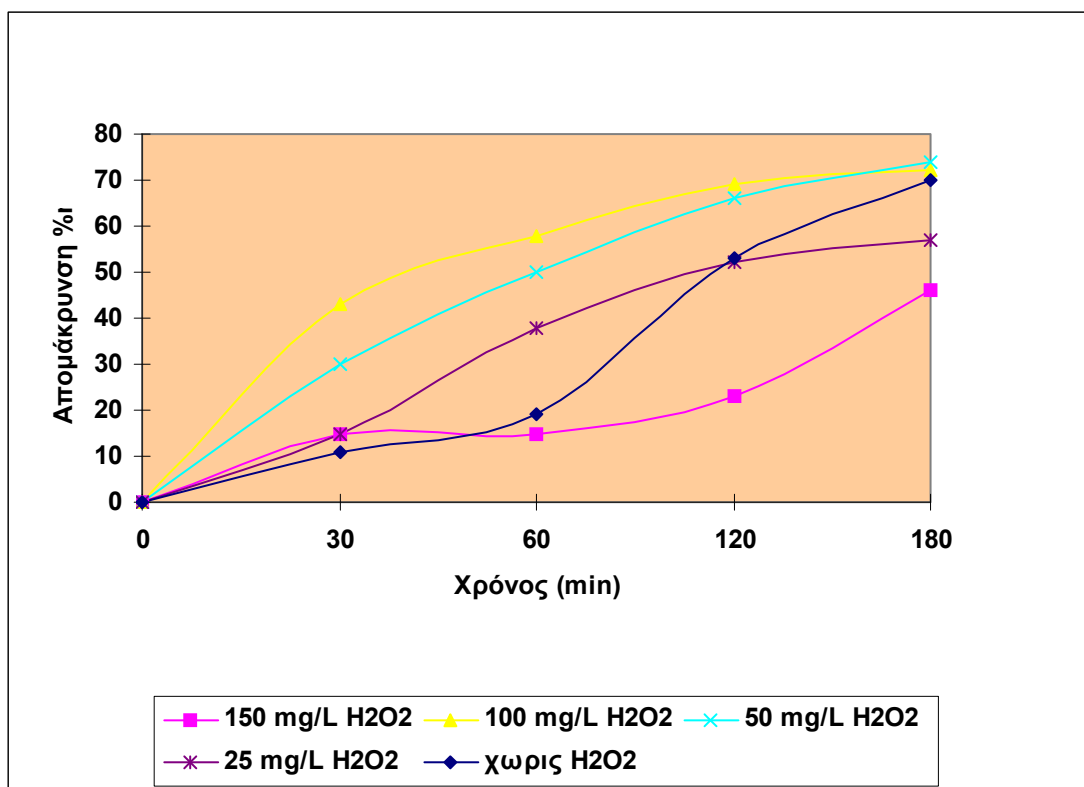
Στην περίπτωση των 100 mg/L παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση της απομάκρυνσης μέχρι τα 30 λεπτά, ενώ μετά από εκείνο το σημείο ο ρυθμός αύξησης μειώνεται μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση φαινολών στα 180 λεπτά (72%). Η μείωση αυτή του ρυθμού από τα 30 λεπτά και μετά πιθανώς να οφείλεται στο ότι τα 100 mg/L είναι αρκετά υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου, όποτε αρχίζουν να εμφανίζονται τα φαινόμενα παρεμπόδισης της διεργασίας που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συγκεκριμένα ίσως από το σημείο εκείνο να αρχίζει η απομάκρυνση κάποιων ριζών υδροξυλίου από το H₂O₂ αλλά όχι ακόμα σε βαθμό τέτοιο που να εμποδίζει την αύξηση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης.

Στα 150 mg/L η μορφή της καμπύλης αλλάζει. Παρατηρείται μικρή μείωση των φαινολών μέχρι τα 30 λεπτά περίπου, ακολουθεί ένα διάστημα χωρίς επιπρόσθετη απομάκρυνση που διαρκεί μέχρι τα 60 περίπου λεπτά και μετά επέρχεται απομάκρυνση με διαρκώς αυξανόμενο ρυθμό μέχρι το τέλος της διεργασίας, όποτε και επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή (46%). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της παρεμποδιστικής δράσης που αναπτύσσει το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε υψηλές συγκεντρώσεις και μπορεί πιθανώς να εξηγηθεί με την κατανάλωση αρκετής πλεονάζουσας ποσότητας H₂O₂ σε εξώθερμες αντιδράσεις με τις οργανικές ενώσεις

του αποβλήτου κατά το χρονικό διάστημα που δεν υπάρχει ουσιαστική απομάκρυνση φαινολών, έτσι ώστε στη συνέχεια να ελαττωθεί η παρεμποδιστική δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και να υπάρξει αυξημένος ρυθμός οξείδωσης.

Αυτό που εξετάζεται εδώ είναι η διαφορά στην απόδοση μεταξύ των πειραμάτων με και χωρίς H_2O_2 . Αυτό που προκύπτει είναι ότι χωρίς υπεροξείδιο η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει στο 70%, δηλαδή υστερεί έναντι των πειραμάτων με προσθήκη 50 και 100 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπερτερεί έναντι αυτών με προσθήκη 25 και 150 mg/L. Αυτή η διαπίστωση συμβαδίζει με τα αναμενόμενα αποτελέσματα αφού αποδεικνύει την ενίσχυση της οξείδωσης με τη συνεργιστική δράση υπεροξειδίου – καταλύτη εκτός των περιπτώσεων που έχουμε προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας H_2O_2 , όπου δεν υποβοηθάται ουσιαστικά η διαδικασία, ή των περιπτώσεων όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου είναι πολύ υψηλή, οπότε δρα παρεμποδιστικά. Η σχετικά μικρή ωστόσο βελτίωση της απόδοσης πιθανώς να οφείλεται στο ότι η αρκετά υψηλή χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη επιφέρει ήδη πολύ καλά αποτελέσματα που είναι αρκετά δύσκολο να βελτιωθούν θεαματικά. Επομένως η θετική επίδραση της χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου θα μπορούσε ίσως πιο εύκολα να γίνει αντιληπτή με χρήση μικρότερης ποσότητας καταλύτη.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, καταρχήν όσον αφορά τις φαινόλες, φαίνονται στο διάγραμμα (7.9) που ακολουθεί.



Εξετάζοντας τα υπόλοιπα αποτελέσματα προκύπτει ότι για τη μείωση του COD εμφανίζεται ακριβώς η ίδια τάση που παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση των φαινολών. Και εδώ η χρήση μόνο καταλύτη (μείωση COD 25%) υπερτερεί έναντι των 25 mg/L H₂O₂ (18%) και των 150 mg/L (10%), ενώ υστερεί έναντι των 50 και των 100 mg/L H₂O₂ (34% και 47% αντίστοιχα). Ακόμη, και εδώ τα χειρότερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα 150 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου ακολουθούμενα από τα 25 mg/L. Είναι προφανές ότι η αιτιολόγηση αυτών των αποτελεσμάτων συμπίπτει με τα προαναφερθέντα για την περίπτωση των φαινολών.

Στην απομάκρυνση των αρωματικών βλέπουμε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα 100 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου (61% μείωση) μαζί με τα 50 mg/L (60%) και ακολουθούν τα 25 mg/L (52%), ο καταλύτης μόνος του (43%) και τα 150 mg/L H₂O₂ (38%). Παρατηρείται επομένως, για ακόμη μια φορά, η παρεμποδιστική δράση της υψηλής συγκέντρωσης υπεροξειδίου, ενώ το ότι αρκετές τιμές βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους ίσως είναι ένα δείγμα του ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν μπορεί να επιφέρει σημαντική βελτίωση στην ήδη επιτευχθείσα απομάκρυνση των αρωματικών.

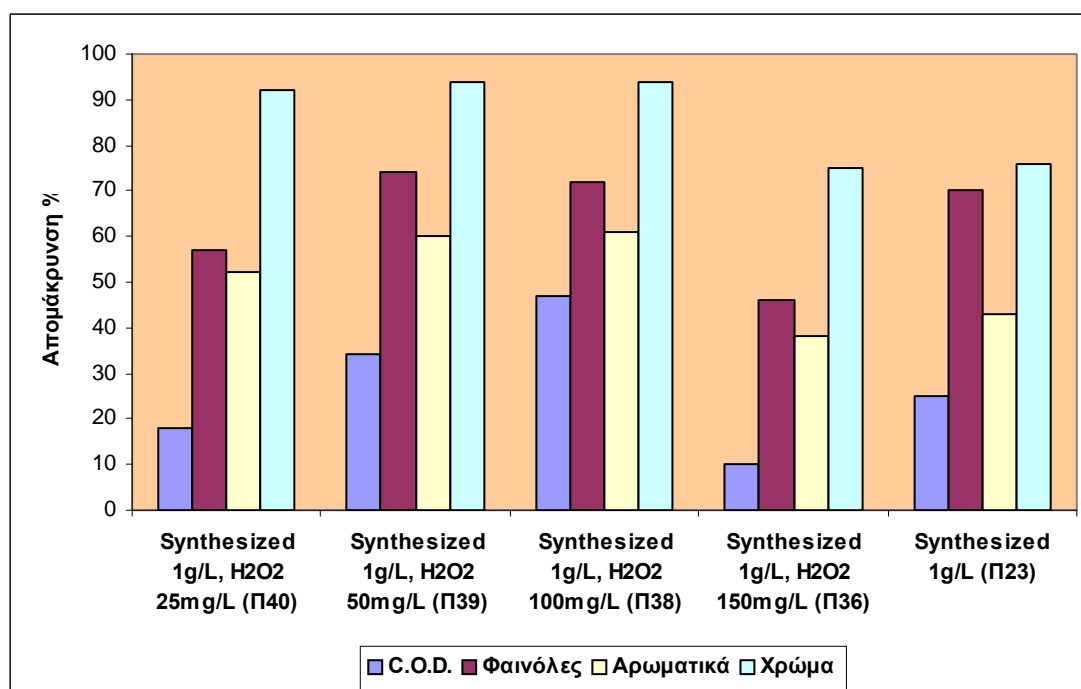
Τέλος, όσον αφορά τον αποχρωματισμό παρατηρούνται υψηλότερες αποδόσεις που αγγίζουν το 92% για τα 25 mg/L H₂O₂ και το 94% για τα 50 και τα 100 mg/L, ενώ

στο πείραμα όπου προστέθηκε μόνο καταλύτης η μείωση ήταν 76% και στα 150 mg/L H₂O₂ 75%. Παρατηρούμε δηλαδή ότι η, ήδη πολύ καλή, επίδοση του καταλύτη επεκτείνεται μέχρι το σχεδόν ολικό αποχρωματισμό με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, ενώ η μείωση της απόδοσης λόγω υπερβολικής ποσότητας υπεροξειδίου εδώ εμφανίζεται με καθήλωση στα αποτελέσματα του απλού καταλύτη και όχι με μείωση σε σχέση με αυτά. Επομένως εδώ η παρεμπόδιση εκδηλώνεται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρούμενες παραμέτρους.

Ακολουθεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει τα αποτελέσματα αυτής της σειράς πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.

Φαινόλες	46-74%
C.O.D.	10-47%
Χρώμα	75-94%
Αρωματικά	38-61%

Πίνακας 7.4: Διακύμανση απόδοσης πειραμάτων



Διάγραμμα 7.10 : Συγκριτική παρουσίαση σειράς πειραμάτων

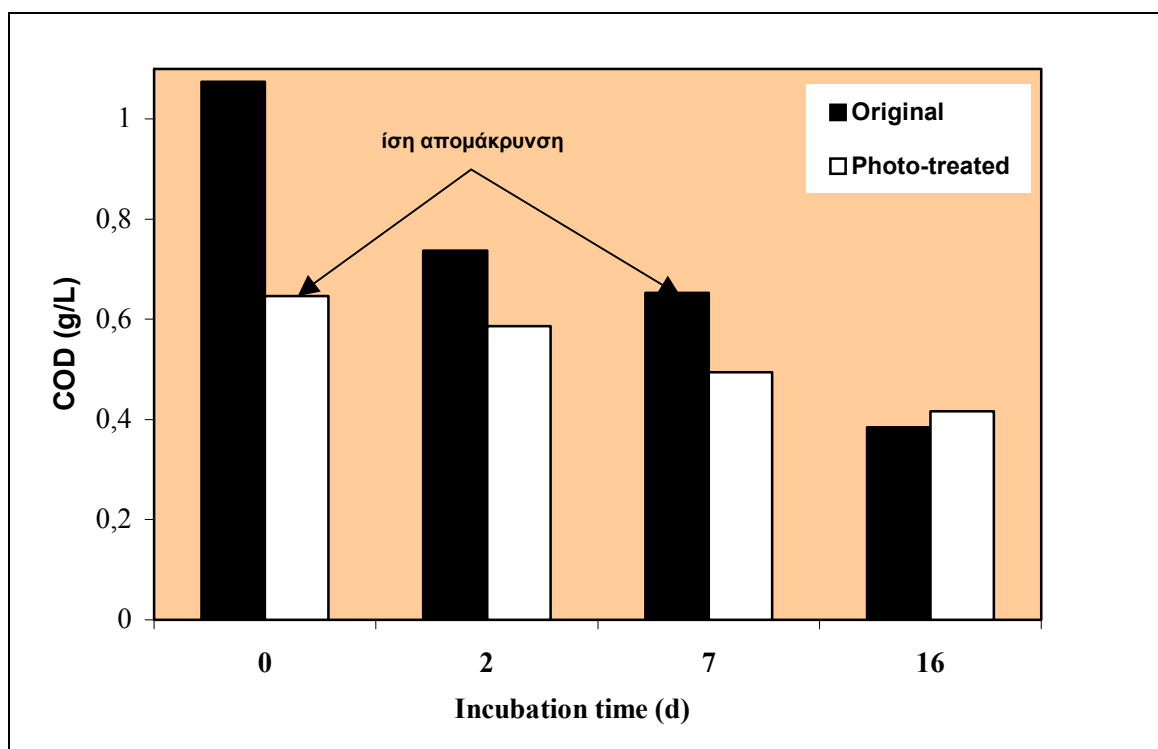
7.3.ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Προκειμένου να διερευνηθεί η αερόβια βιοαποδόμηση του αποβλήτου προ της επεξεργασίας και μετά από αυτή, διενεργήθηκαν πειράματα με αναδεδυόμενες φιάλες. Οι φιάλες περιείχαν 100 ml του αποβλήτου μαζί με 4 ml ενεργής ιλύος από τη δημοτική εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων των Χανίων. Οι φιάλες ανακινούνταν στις 150 στροφές/min και σε θερμοκρασία 20°C. Κατά περιόδους λαμβάνονταν δείγματα και, μετά από φιλτράρισμα τους, αναλύονταν ως προς το C.O.D. τους. Κάθε δείγμα ελεγχόταν εις διπλούν και ως αποτελέσματα θεωρήθηκαν οι μέσες τιμές που προέκυπταν. Επίσης προετοιμάστηκαν δείγματα έλεγχου τα οποία περιείχαν αζίδιο του νατρίου, έναν παρεμποδιστή της βιολογικής δραστηριότητας, ώστε να ελεγχθεί αν πιθανή απομείωση του υποστρώματος μπορούσε να οφείλεται σε προσρόφηση παρά σε βιοαποδόμηση.

Όπως προέκυψε από τη διαδικασία αυτή το απόβλητο είναι εν μέρει βιοαποδομήσιμο αφού σημειώθηκε μείωση του C.O.D. κατά 65% μετά από 16 ημέρες. Δεδομένου ότι η μείωση αυτή οφειλόταν κατά κύριο λόγο στη βιολογική δραστηριότητα, είναι προφανές ότι το απόβλητο περιέχει αρκετά κλάσματα που μπορούν να αποδομηθούν από την ενεργή ιλύ. Η αερόβια βιοαποδόμηση του συγκεκριμένου αποβλήτου έχει επιδειχθεί και σε άλλες μελέτες. Ο Beltran Heredia et al.^[11] βρήκε ότι σε απόβλητο με C.O.D.₀ μεταξύ 1,6 και 5,6 g/L από την επεξεργασία μαύρης βρώσιμης ελιάς με χρήση ενεργής ιλύος προέκυψε μείωση του C.O.D. κατά 73-81% μετά από υδραυλικό χρόνο παραμονής 5-6 ημερών σε αναδεδυόμενο αντιδραστήρα. Ο Borja et al.^[12] πέτυχε πλέον του 90% ανοργανοποίηση σε διεργασία ενεργής ιλύος (με χρησιμοποίηση εγκλιματισμένων μικροοργανισμών) για επεξεργασία παρόμοιου αποβλήτου με C.O.D.₀ μεταξύ 0,7 και 2,2 g/L και με χρόνο παραμονής 0,4 ημερών. Επίσης, παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και όσον αφορά απόβλητο από την επεξεργασία πράσινων βρώσιμων ελιών.

Είναι ενδιαφέρον το ότι 180 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στις μελετούμενες συνθήκες μπορούν να επιφέρουν 35% μείωση του C.O.D., τιμή η οποία μπορεί να επιτευχθεί μετά από 7 ημέρες βιοαποδόμησης. Ωστόσο, το απόβλητο που έχει ήδη οξειδωθεί εμφανίζεται λιγότερο έτοιμο για βιολογική αποδόμηση από το αρχικό αφού μόνο περίπου 35% μείωση του C.O.D. μετρήθηκε μετά από 16 ημέρες. Τόσο η συνδυασμένη (180 λεπτά φωτοκατάλυσης ακολουθούμενα από 16 ημέρες βιολογικής αποδόμησης) όσο και η απευθείας αερόβια επεξεργασία απέφεραν

συγκρίσιμες τιμές μείωσης του C.O.D. (60-65%). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το παραμένον οργανικό περιεχόμενο των προεπεξεργασμένων δειγμάτων έχει μικρότερη μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς από το περιεχόμενο του αρχικού δείγματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι η φωτοκατάλυση πιθανώς να i) κατέστρεψε τα περισσότερα από τα βιοαποδομήσιμα είδη που είναι αρχικά παρόντα στο απόβλητο και / ή ii) παρήγαγε περισσότερο τοξικά / λιγότερο βιολογικά αποδομήσιμα παραπροϊόντα.



8.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα.

- Για την ομογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς χρησιμοποιήθηκαν δυο μορφές αλάτων σιδήρου, η δισθενής και η τρισθενής με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Η συγκέντρωση του αποβλήτου κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν σταθερή και ίση με 2,5% v/v, το pH βρισκόταν στο 4,5 και δοκιμάστηκαν διάφορες ποσότητες σιδήρου. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παροχή αέρα. Τα πλέον ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των φαινολών απέδωσε ο τρισθενής σίδηρος σε ποσότητα 0,15 gr/L επιτυγχάνοντας μείωση κατά 74%, ενώ απέφερε πολύ καλές τιμές και ως προς τις υπόλοιπες παραμέτρους (μείωση C.O.D. 27%, χρώματος 55% και αρωματικών 44%). Ενθαρρυντικά ήταν τα αποτελέσματα και του τρισθενούς σιδήρου σε ποσότητα 0,23 gr/L, αφού κατάφερε να απομακρύνει το 69% του φαινολικού φορτίου και μείωσε κατά πολύ και τις υπόλοιπες παραμέτρους. Γενικά, μετά από σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκάλεσαν ίδιες ποσότητες από τις δυο μορφές, αποδείχθηκε ότι ο τρισθενής σίδηρος υπερτερεί έναντι του δισθενούς σε αποτελεσματικότητα, ενώ τέλος διαπιστώθηκε ότι η χρησιμοποίηση υπέρμετρης ποσότητας του έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας.
- Επίσης στα πλαίσια της ομογενούς φωτοκατάλυσης διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ποσότητα μεγαλύτερη από αυτή που υπάρχει ούτως ή άλλως στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Διαπιστώθηκε ότι με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ποσότητα 100 mg/L σε συνδυασμό με τρισθενή σίδηρο σε μικρή ποσότητα (0,05 gr/L, δηλαδή αρκετά λιγότερο από την προτιμώμενη ανωτέρω ποσότητα) προκύπτουν ιδιαίτερα καλά αποτελέσματα με τη μείωση των φαινολών να φτάνει στο 80%, εκείνη του C.O.D. στο 19% και αυτές του χρώματος και των αρωματικών στα 73% και 56% αντίστοιχα. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μόνο υπεροξειδίου του υδρογόνου υστερεί σε αποτελεσματικότητα έναντι της προσθήκης αλάτων τρισθενούς σιδήρου.

- Περνώντας στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αρχικά διερευνήθηκε πειραματικά η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα. Για το σκοπό αυτό δοκιμάστηκαν διάφορες ποσότητες του υπεροξειδίου σε συνδυασμό με σταθερή ποσότητα (1 gr/L) συνθετικού εργαστηριακού καταλύτη TiO_2 . Τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασε η προσθήκη 50mg/L υπεροξειδίου, φτάνοντας σε μείωση των φαινολών κατά 74%, ακολουθούμενη από πολύ κοντά από τα 100 mg/L υπεροξειδίου (72%). Και στις υπόλοιπες παραμέτρους οι διάφορες των δυο ποσοτήτων ήταν ελάχιστες και φυσικά προτιμητέα ήταν η μικρότερη ποσότητα. Επίσης διαπιστώθηκε εκ νέου η επιβαρυντική επίδραση της χρησιμοποίησης μεγάλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου.
- Μελετήθηκε ακόμη η επίδραση της παροχής αέρα κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, με τη διενέργεια δυο πειραμάτων σταθερών συνθηκών, με προσθήκη εργαστηριακού συνθετικού καταλύτη σε ποσότητα 1 gr/L, με και χωρίς παροχή αέρα. Αποδείχθηκε έτσι η αναγκαιότητα παροχής αέρα αφού η διαφορά στα αποτελέσματα ήταν μεγάλη, με την επίτευξη διπλάσιας απομάκρυνσης φαινολών στο πείραμα στο οποίο παρείχετο αέρας (70% έναντι 35%).
- Ακόμη, έγιναν πειράματα και με σκοπό τη διαπίστωση της εξάρτησης της αποτελεσματικότητας από την υπεριώδη ακτινοβολία. Χρησιμοποιήθηκε συνθετικός καταλύτης σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου και ακτινοβολία, ίδια ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου μόνο με ακτινοβολία και μόνο υπεροξείδιο του υδρογόνου στην ίδια ποσότητα. Αποδείχθηκε έτσι η σημασία της ακτινοβολίας με τα καλύτερα αποτελέσματα που έδωσε όταν συνδυάστηκε με το υπεροξείδιο (απομάκρυνση φαινολών 30% έναντι 21% του απλού υπεροξειδίου και βελτιωμένες τιμές και στις άλλες παραμέτρους), ενώ όταν προστέθηκε και το TiO_2 η απόδοση βελτιώθηκε θεαματικά.
- Τέλος, το απόβλητο εμφανίζεται να είναι αερόβια βιοαποδομήσιμο σύμφωνα με απλά τεστ αναδεδυόμενων φιαλών, επιτυγχάνοντας μείωση C.O.D. κατά 65% μετά την πάροδο 16 ημερών. Μετά τη φωτοκατάλυση το

απόβλητο που προκύπτει έχει μικρότερη μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς από το ανεπεξέργαστο, υποδεικνύοντας ότι η χημική οξείδωση ίσως έχει επηρεάσει τα πιο βιοαποδομήσιμα συστατικά του αποβλήτου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kosidas G.C., “Wastewater from the preparation of table olives”, Water Research, 26 (1992), pp. 629-631

2. Fernando J., Beltran F.J., Juan F., Garcia-Araya, Frades J., Alvarez P., Gimeno O., (1998), "Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of the debittering table olive industrial wastewaters", *Water Research*, Vol 33, No.3, pp. 723-732
3. Mills A., LeHunte S., "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry & Photobiology*, 108, pp. 1-35
4. Parsons S., (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing
5. Guangshe Li, Liping Li, Juliana Boerio-Goates, Brian F. Woodfield, "High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), pp. 8659-8666
6. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., "The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987), pp. 335-352
7. Brenes M., Montano A., Garido A., "Ultrification of green table olive: influence of operating parameters and effect on polyphenol composition", *Journal of Food Science*, 55 (1990), pp. 214-7
8. Brenes M., Rejano L., Garcia P., Sanchez AH., Garrido A., "Biochemical changes in phenolic compounds during Spanish-style green olive processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 (1995), pp. 2702-6
9. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., "High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room temperature synthesis, grain growth kinetics and surface hydration chemistry", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), p. 8659
10. Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M., "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent", *Methods in Enzymology*, 299 (1999), pp. 152-178
11. Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Garcia J., "Ozonation of black-table-olive industrial wastewaters: effect of an aerobic biological pretreatment", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75 (2000), pp. 561-568
12. Borja R., Banks C.J., Garrido A., "Kinetics of black-olive wastewater treatment by the activated-sludge system", *Process Biochemistry*, 29 (1994), pp. 587-593

13. Aggelis G.G., Gavala H.N., Lyberatos G., “Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater”, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 80 (2001), pp.283-292
14. Chatzisyμεon E., Stypas E., Bousios S., Xekoukoulotakis N., Mantzavinος D., “Photocatalytic treatment of black table olive-processing wastewater”
15. Augulιario V., Davi E., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., “Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion”, *Applied Catalysis*, 65 (1990), pp. 101-116
16. Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez-Alba A.R., “Photo-Fenton treatment of water containing phenolic pollutants”, *Chemosphere*, 50 (2003), pp. 71-78
17. Παπαδάμ Θ., “Συνεπεξεργασία οργανικών και μετάλλων με φωτοκατάλυση”, Μεταπτυχιακή διατριβή, 2005
18. Φωτιάδης Χ., “Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εκκοκκιστηρίου”, Μεταπτυχιακή διατριβή, 2006
19. Μανιός Θ., “Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων”, 2003
20. Αντωνιάδης Α., Τακαβάκογλου Β., Πούλιος Ι., Ζαλίδης Γ., “Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών μεθόδων και τεχνητών υγροτόπων στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αστικών λυμάτων”, HELECO '05, 2005
21. Στύπας Η., “Ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων κατεργασίας βρώσιμης ελιάς”, Διπλωματική διατριβή, 2007

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

	Απομάκρυνση %
--	----------------------

	COD	Φαινόλες	Αρωματικά	Χρώμα
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, pH=4,5, Με Αέρα (Π23)	25	70	43	76
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, pH=4,5, Χωρίς Αέρα (Π27)	17	35	47	97
FeCl ₃ 0,23g/L, Αρ.:1/40, (Π31)	35	69	58	38
FeCl ₃ 0,5g/L, Αρ.:1/40, (Π32)	44	26	57	57
FeSO ₄ 0,5g/L, Αρ.:1/40 (Π33)	30	40	51	66
FeSO ₄ 0,23g/L, Αρ.:1/40 (Π35)	26	45	57	38
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 150mg/L (Π36)	10	46	38	75
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 100mg/L (Π38)	47	72	61	94
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 50mg/L (Π39)	34	74	60	94
Synthesized 1g/L, Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 25mg/L (Π40)	18	57	52	92
Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 100mg/L, Χωρίς Λάμπα / καταλύτη (Π41)	5	21	19	5
Αρ.:1/40, H ₂ O ₂ 100mg/L Χωρίς καταλύτη (Π42)	5	30	32	24
FeCl ₃ 0,15g/L, Αρ.:1/40 (Π44)	27	74	55	43
FeCl ₃ 0,05g/L, Αρ.:1/40 (Π45)	22	47	41	37
FeCl ₃ 0,05g/L, H ₂ O ₂ 100mg/L, Αρ.:1/40 (Π46)	19	80	56	73

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΧΡΟΝΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Α/Α ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ	ΜΕΙΩΣΗ %
Π23	0	0
	30	11
	60	19
	120	53
	180	70
Π27	0	0
	30	22
	60	32
	120	32
	180	35
Π31	0	0
	30	59
	60	39
	120	63
	180	69
Π32	0	0

	30	34
	60	-13
	120	32
	180	26
П33	0	0
	30	6
	60	28
	120	33
	180	40
П35	0	0
	30	19
	60	30
	120	54
	180	45
П36	0	0
	30	15
	60	15
	120	23
	180	46
П38	0	0
	30	43
	60	58
	120	69
	180	72
П39	0	0
	30	30
	60	50
	120	66
	180	74
П40	0	0
	30	15
	60	38
	120	52
	180	57
П41	0	0

	30	5
	60	10
	120	15
	180	21
Π42	0	0
	30	5
	60	10
	120	15
	180	30
Π44	0	0
	30	43
	60	69
	120	69
	180	74
Π45	0	0
	30	18
	60	29
	120	42
	180	47
Π46	0	0
	30	57
	60	66
	120	66
	180	80

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΧΡΟΝΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ

Α/Α ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ	ΜΕΙΩΣΗ %
Π23	0	0
	30	-

	60	19
	120	-
	180	43
П27	0	0
	30	19
	60	30
	120	40
	180	47
П31	0	0
	30	37
	60	32
	120	50
	180	58
П32	0	0
	30	16
	60	21
	120	42
	180	57
П33	0	0
	30	12
	60	35
	120	50
	180	51
П35	0	0
	30	28
	60	42
	120	56
	180	57
П36	0	0
	30	28
	60	30
	120	33
	180	38
П38	0	0
	30	10
	60	22

	120	50
	180	61
П39	0	0
	30	-0,5
	60	8
	120	43
	180	60
П40	0	0
	30	-7
	60	-1
	120	40
	180	52
П41	0	0
	30	13
	60	19
	120	15
	180	19
П42	0	0
	30	20
	60	23
	120	22
	180	32
П44	0	0
	30	25
	60	35
	120	51
	180	55
П45	0	0
	30	20
	60	25
	120	34
	180	41
П46	0	0
	30	35
	60	44
	120	52

	180	56
--	-----	----

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΧΡΟΝΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

A/A ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ	Abs. (στο τέλος αναφέρεται % μείωση)
Π23	0	0,192
	30	0,187
	60	0,1396
	120	0,1005
	180	0,0465 (76%)
Π27	0	0,0555
	30	0,0343
	60	0,0145
	120	0,0194
	180	0,0018 (97%)
Π31	0	0,0496
	30	0,0739
	60	0,0898
	120	0,0482
	180	0,0309 (38%)
Π32	0	0,0875
	30	0,1086
	60	0,119
	120	0,053
	180	0,0377 (57%)
Π33	0	0,1709
	30	0,2128
	60	0,141
	120	0,0605
	180	0,0575 (66%)
Π35	0	0,0393
	30	0,0878
	60	0,0685

	120	0,0319
	180	0,0242 (38%)
П36	0	0,0421
	30	0,0321
	60	0,0349
	120	0,0183
	180	0,0106 (75%)
П38	0	0,046
	30	0,048
	60	0,0138
	120	0,0035
	180	0,0027 (94%)
П39	0	0,0573
	30	0,0491
	60	0,0291
	120	0,0111
	180	0,0033 (94%)
П40	0	0,0424
	30	0,0503
	60	0,0325
	120	0,0048
	180	0,0032 (92%)
П41	0	0,0848
	30	0,0806
	60	0,0806
	120	0,0823
	180	0,0804 (5%)
П42	0	0,0857
	30	0,0791
	60	0,0759
	120	0,073
	180	0,0654 (24%)
П44	0	0,0342
	30	0,069
	60	0,0488
	120	0,0271

	180	0,0194 (43%)
П45	0	0,0439
	30	0,0967
	60	0,0726
	120	0,0541
	180	0,0277 (37%)
П46	0	0,0453
	30	0,0376
	60	0,0284
	120	0,017
	180	0,0123 (73%)